

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA



TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA EN DÍADAS Y
TRÍADAS ELECTROACTIVAS DERIVADAS DE MONO Y DÍMEROS DE
FULLERENOS

TESIS DOCTORAL:

CARMEN VILLEGAS JIMÉNEZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

**NAZARIO MARTÍN LEÓN
JUAN LUIS DELGADO CRUZ**

Madrid, 2013



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica

TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA EN DÍADAS
Y TRÍADAS ELECTROACTIVAS DERIVADAS DE MONO Y
DÍMEROS DE FULLERENOS

TESIS DOCTORAL

Carmen Villegas Jiménez
Madrid, 2013



TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA EN DÍADAS
Y TRÍADAS ELECTROACTIVAS DERIVADAS DE MONO Y
DÍMEROS DE FULLERENOS

Directores:

Prof. Nazario Martín León

Dr. Juan Luis Delgado Cruz

Memoria que para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

presenta

Carmen Villegas Jiménez

MADRID

Septiembre, 2013

A mis padres

La presente tesis ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica I de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. Juan Luis Delgado y el Prof. Nazario Martín, a quienes quiero agradecer la ayuda prestada a lo largo de estos años de mi inicio en la investigación.

En la realización de esta tesis han participado activamente otros grupos de investigación, a los cuales agradezco su contribución:

Al Prof. Dirk Guldi de la Universidad de Erlangen, por la realización de los estudios fotofísicos que se recogen en la memoria.

Al Prof. Dyakonov de la Universidad de Würzburg y a la Prof. Sule Erten-Ela de la Universidad de Ege, por los estudios fotovoltáicos presentados tanto en el capítulo 1 como en el 2.

Al Prof. Tomás Torres de la Universidad Autónoma de Madrid, por la síntesis de las ftalocianinas y subftalocianinas.

Así mismo, quiero agradecer al personal de los diferentes CAIs de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM, en especial al de RMN y Masas, y del SIdI de la Universidad Autónoma de Madrid, por su inestimable ayuda a la hora de la caracterizar cada una de las moléculas.

Además del importante apoyo y ayuda “científica” que he recibido a lo largo de estos años, este trabajo nunca hubiera llegado a buen término sin ese apoyo y ayuda “personal” que he tenido la suerte de tener.

Gracias Nazario por darme la oportunidad de llegar hasta aquí, por creer y confiar en mí para la realización de este trabajo, por ayudarme y animarme ante las adversidades y, sobre todo, gracias por tus sabios consejos, que aunque algunas veces no haya seguido, siempre he aprendido algo de ellos.

Gracias Juan Luis por el tiempo invertido en este trabajo.

Gracias a vosotros, toda la gente con la que he podido compartir estos años de laboratorio. De todos y cada uno de vosotros he aprendido algo valioso.

A mis franceses. Os agradezco tanto, tantísimo que hayáis pasado por el laboratorio “Imdea”... sin duda, sin vosotros no hubiera llegado a ser la “química” que soy.

Pierre! Gracias por enseñarme a moverme por el laboratorio en mis inicios. Gracias por compartir conmigo tantas horas sin perder nunca el buen humor. De tí, he aprendido cosas tan importantes como la “magia” del pentano, a disfrutar con mis columnas de “ojos” y “lenguas” de fullereno y a que “le pay va mal”. Espero que siempre tengamos tiempo para vernos en frente de la segunda movida, al lado del superperrito, bajo la carpa con luz.

David! Niñitoooooooo!!!! Gracias por recordarme cada día lo bonita que es la química, lo impresionante y fascinante de los papers y, por supuesto, por nuestras tardes en el labo. Todas y cada una de ellas fueron “waiiisimas”. “No puedo vivir sin ti...no hay manera...”.

Damien! It was very “guay” (why not?) sharing with you our bad luck. It was a great relief having you nearby at the end of my experimental work. Thank you for all your help with “the damn tetrads”... and for your positivism.

Betty, M^a Ángeles, Emilio, Salvo (el italiano más simpático de esta línea), Andreas, Ángel, Carmen, Juan Luis, Margarita, David, Luis, os agradezco haberme encontrado siempre las puertas de vuestros despachos abiertas para ayudarme. Virginia, gracias por recibirme con una sonrisa cada mañana.

A mis compañeros de labo y grupo, que aunque la mayoría del tiempo no hayamos compartido el mismo “espacio físico”, ha sido como si lo fuera. Helena (“oooooooo”), Agus, Marta, Jose, Raúl, Enrique, Antonio, Fulvio, Rosa, Silvia, Juan (fuente de mis jajas por esos chistes malos), Andreíta (al próximo concierto te vienes), María, Javi, Marina, Muchachito, Jaime, Vanesa, Ana, Alberto (Albeeeert!!!), Carlos, Roberto (brava yo?), André, gracias a todos por estar ahí, ha sido un placer ser del Q07.

Luis, my friend...no sé como agradecerte todo lo que me has ayudado en este último tramo, tanto con tu saber químico como con tu saber humano. Gracias por meterte conmigo siempre delante de la gente adecuada (!!!), por tu paciencia (cuando la poca que tengo, se esfuma), por los paseos improvisados, por las cocacolas, helados, y cafés (a los que siempre te invito, jajajaja) y, sobre todo, por buscar siempre una solución.

Sarita...loquitaaaaaaaa!!!! Además de una gran compañera de laboratorio, has sido una gran amiga. Gracias por los “energiarsers”, por tus muacs a mis reacciones sin los cuales muchos de mis productos finales no podrían estar hoy en estas páginas, por los regalices y chocolates, por las charlas en voz baja, y por los “tía, es superfuerteeeeeee”, “voy a por ti” y “a que te mato”. Gracias

por las risas, y por tu comprensión. Loquita, molas, de mayor quiero ser como tú.

Fatis!! Fati-Macarena, Fatimuchi, Fati-baja (aunque los marcos de la puerta digan lo contrario), Fati-Laura, Fati-Julia y Fati-Sonia (sí!). Gracias por vuestro apoyo y comprensión, gracias por espantar las nubes negras con nubes blancas (o con chocobajones), gracias por escucharme. Gracias por todos esos buenos momentos, que son muchos, que me llevo conmigo. Estoy orgullosa de ser una Fati!

Moni (Sister), Sandra (Pato), habéis sido un gran apoyo siempre, sin flaquear y para todo lo que necesitara. No puedo imaginarme lo difícil que hubiera sido llegar hasta aquí sin vosotras. Gracias por haber estado, por estar y porque sé que seguiréis estando. “O por suerte o por desgracia...cuando me haces falta siempre estas ahí!”.

Chicaaaaaaasss!!! Ara (almita), Din, Viks, Ele y Lau, gracias!!!! Porque casi desde que tengo conciencia estáis a mi lado. Porque aunque era incomprensible para vosotras, siempre habéis mostrado interés por cada paso que he ido dando en la química, apoyándome, y dándome los ánimos necesarios. Gracias por la ilusión invertida en esto. Axel 2013!

También, a aquellos que de alguna manera me habéis ayudado y no estáis en estas líneas. Gracias!

Por último, a mi familia, mi gran familia. Gracias a todos y cada uno de vosotros por ayudarme en cada obstáculo.

A mis hermanas/os, Miryam, Marta, Juanjo y Miguel, por estar siempre dispuestos a cualquier cosa para hacerme las cosas más fáciles.

A mis cuñados/as que también han tenido que aguantar lo suyo.

A mis sobrinos, Eva, Javier, Ana, Carmencita, Sara, Alejandro, Raquel, Pablo, María y Little Ana, que escuchan mis historias de laboratorio (de “pilares” y “metáfonos”...) con admiración, ilusión y orgullo, y que me hacen sentir la mejor tía del mundo.

A mis padres. Gracias por todo, porque sin vosotros nada de esto sería posible. Gracias por animarme siempre en todo lo que me propongo, gracias por apoyarme en cada decisión y por confiar en que puedo conseguir todo lo que quiera. Mamá, papá, gracias. Os quiero.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Se han utilizado las abreviaturas y acrónimos comunes en química orgánica siguiendo las recomendaciones de “Guidelines for authors”, *J. Org. Chem.*, **2013**, que se pueden encontrar en la página web de la revista (http://pubs.acs.org/paragonplus/submission/joceah/joceah_authguide.pdf). Además, se han empleado las abreviaturas indicadas a continuación:

A	Aceptor
AFM	Microscopia de fuerza atómica
ATG	Análisis termogravimétrico
BET	Transferencia electrónica inversa
BHJ	Heterounión masiva
BuLi	Butillitio
CIPh	Clorobenceno
CS	Separación de cargas
CT	Transferencia de carga
Cy	Cianina
D	Dador
D-s-A	Dador-espaciador-Aceptor
EnT	Transferencia de energía
E_{ox}	Potencial de oxidación
EQE	Eficiencia cuántica externa
E_{red}	Potencial de reducción
ET	Transferencia electrónica
exTTF	TTF π -extendido
Fc	Ferroceno
FF	Factor de llenado
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
FTO	Óxido de estaño dopado con fluor (SnO ₂ /F)
GCE	Electrodo de carbono vitrificado
HMTA	Hexametilentetramina

H₂P	Porfirina de base libre
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
IC₆₀BA	Indeno-C ₆₀ -bisaducto
ITO	Óxido de estaño dopado con indio
J_{sc}	Corriente de cortocircuito
MALDI-TOF	Desorción/ionización láser asistida por matriz
MEH-PPV	Poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)- <i>p</i> -fenilvinileno]
<i>o</i>DCB	<i>Orto</i> -diclorobenceno
OSWV	Voltamperometría Osteryoung de onda cuadrada
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
PB	Perilentetracarboxilbisimida
Pc	Ftalocianina
PCBM	[6,6]-fenil-C ₆₁ -butirato de metilo
PC₇₁BM	[6,6]-fenil-C ₇₁ -butirato de metilo
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PET	Transferencia electrónica fotoinducida
PIA	Absorción fotoinducida
PPV	Poli- <i>p</i> -fenilenvinileno
PSS	Poli(estirenosulfonato)
SubPc	Subftalocianina
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared sencilla
TCF	Tricianofurano
TEM	Microscopia de transmisión electrónica
TTF	Tetratiafulvaleno
XPS	Espectroscopia de fotoemisión de rayos X
Voc	Potencial de circuito abierto
ZnP	Porfirina de zinc

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	3
2 ANTECEDENTES	11
2.1 TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA	11
2.2 FULLERENOS	14
2.2.1 Estructura y propiedades	14
2.2.1.1 Características espectroscópicas: capacidad de absorción	16
2.2.1.2 Capacidad aceptora	16
2.2.2 Reactividad	18
2.2.2.1 Cicloadiciones [3+2]	19
2.2.2.1.1 <i>Sistemas [60]fulleropirrolidinas</i>	19
2.2.2.1.2 <i>Sistemas [60]fulleropirazolinas</i>	20
2.2.3 Dímeros de fullerenos	25
2.2.4 Células solares orgánicas	30
2.2.4.1 Fundamento del proceso fotovoltaico	31
2.2.4.2 Parámetros de las células solares	32
2.2.4.3 Tipos de dispositivos	34
2.2.4.4 Dispositivos BHJ basados en fullereno	35

2.3 PROCESOS PET EN SISTEMAS D-A FORMADOS POR FULLERENOS	37
2.3.1 Colorantes como fragmento dador en sistemas D-A	40
2.3.1.1 Cianinas	40
2.3.1.2 Porfirinas	43
2.3.1.3 Ftalocianinas	46
2.3.2 Sistemas D-A	48
2.3.2.1 Díadas	49
2.3.2.2 Tríadas y tétradas. Transferencia electrónica en uno o múltiples saltos	55
2.3.2.3 Sistemas D-A supramoleculares	63
 3 CAPÍTULO 1	
3.1 OBJETIVOS	73
3.2 EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	79
3.2.1 Sistemas fotoelectroactivos de cianina/nanoestructura de carbono	79
3.2.1.1 Díadas cianina-fullereno	79
3.2.1.1.1 <i>Síntesis</i>	79
3.2.1.1.2 <i>Propiedades electroquímicas</i>	84
3.2.1.1.3 <i>Estudio fotofísico</i>	86
3.2.1.1.4 <i>Estudio fotovoltaico</i>	88
3.2.1.2 Díadas cianina-nanotubos de carbono	90
3.2.1.2.1 <i>Síntesis</i>	91

3.2.1.3 Díada cianina-subftalocianina	98
3.2.1.3.1 <i>Síntesis</i>	99
3.2.1.3.2 <i>Propiedades ópticas</i>	103
3.2.1.3.3 <i>Estudio fotofísico</i>	104
3.3 PARTE EXPERIMENTAL	109
3.3.1 Técnicas generales utilizadas	109
3.3.2 Díadas cianina-fullereno	112
3.3.3 Díada cianina-nanotubos de carbono	117
3.3.4 Díada cianina-subftalocianina	118
4 CAPÍTULO 2	
4.1 OBJETIVOS	125
4.2 EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	133
4.2.1 Homo y heterodímeros de fullerenos	133
4.2.1.1 <i>Síntesis</i>	133
4.2.1.2 <i>Propiedades electroquímicas</i>	138
4.2.1.3 <i>Estudio fotovoltáico</i>	140
4.2.2 Sistemas D-A de nueva generación derivados de C ₆₀ y C ₇₀	145
4.2.2.1 Tríadas DA ₁ A ₂ covalentes	146
4.2.2.1.1 <i>Síntesis de sistemas DA₁A₂ (ZnPC₆₀C₇₀)</i>	147
4.2.2.1.2 <i>Estudio electroquímico</i>	165
4.2.2.1.3 <i>Estudio fotofísico</i>	169

4.2.2.1.4	<i>Síntesis de sistemas DA₁A₂ (ZnPcC₆₀C₇₀)</i>	173
4.2.2.1.5	<i>Estudio electroquímico</i>	177
4.2.2.2	Tríadas DA ₁ A ₂ supramoleculares	181
4.2.2.2.4	<i>Síntesis de los sistemas A₁A₂</i>	181
4.2.2.2.5	<i>Estudio electroquímico</i>	187
4.2.2.2.6	<i>Estudio de complejación</i>	189
4.3	PARTE EXPERIMENTAL	197
4.3.2	Técnicas generales utilizadas	197
4.3.3	Homo y heterodímeros de fullerenos	197
4.3.4	Sistemas D-A de nueva generación derivados de C ₆₀ y C ₇₀	204
4.3.4.1	Síntesis de tríadas DA ₁ A ₂ covalentes	204
4.3.4.1.4	<i>Síntesis del fragmento dador</i>	204
4.3.4.1.5	<i>Síntesis de los fragmentos aceptores</i>	209
4.3.4.1.6	<i>Síntesis de las tríadas DA₁A₂ y de la díada de referencia</i>	294
4.3.4.2	Síntesis de díadas A ₁ A ₂ para la preparación de tríadas supramoleculares	229
5	CONCLUSIONES	239
6	SUMMARY	245
7	BIBLIOGRAFÍA	257

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

La nanociencia y la nanotecnología representan una nueva visión de la ciencia de reciente desarrollo, que tienen como objetivos el estudio de la materia a escala nanométrica y su posterior aplicación en la creación de dispositivos a escala molecular. Entre sus diversas aplicaciones, uno de los aspectos de mayor interés científico, es el desarrollo de materiales orgánicos para su uso en electrónica molecular. En particular, se trata de estudiar todos los procesos relacionados con el comportamiento de estos materiales orgánicos como elementos activos (semiconductores, emisores de luz, materiales para el transporte de carga, fotoconductores, etc.) en diferentes dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.¹ En este sentido, uno de los grandes retos a los que se enfrenta la química moderna es la búsqueda de moléculas que presenten eficiencias de transporte electrónico a larga distancia, similares a las de procesos naturales tales como la fotosíntesis.²

A pesar de que se conocen muchos de los procesos químicos básicos que tienen lugar en la fotosíntesis, aún quedan diferentes aspectos por comprender. Por ello, este método de generación de energía desarrollado por la naturaleza ha impulsado a una gran cantidad de investigadores de distintos ámbitos a intentar imitarlo en el laboratorio. La utilización de sistemas miméticos que reducen el complicado mecanismo natural a sus aspectos más básicos, puede conducir a un mejor entendimiento de la fotosíntesis y a la obtención de fuentes energéticas alternativas. De esta manera, a lo largo de los últimos años se han desarrollado un elevado número de los así denominados “sistemas fotosintéticos artificiales”³ y sus usos potenciales en optoelectrónica, fotónica, diseño de sensores y, muy especialmente, en la conversión de energía solar en energía eléctrica.⁴

[1] a) *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 923, Número especial dedicado a "*Organic Electronics and Optoelectronics*"; b) *Hot Topics in Chemistry and Materials Science*, "Wiley-VCH: <http://www.wiley-vch.de/util/hottopics/o-electronics/>".

[2] a) J. Barber and B. Andersson, *Nature* **1994**, 370, 31; b) D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40.

[3] a) D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Faraday Discuss.* **2012**, 155, 9; b) S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2283; c) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435.

[4] a) J.-L. Bredas and J. R. Durrant, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1689, Número especial dedicado a, "*Organic Photovoltaics*"; b) L. Hammarström and S. Hammes-Schiffer, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1859, Número especial dedicado a, "*Artificial Photosynthesis and Solar Fuels*"; c) L. Hammarstrom and M. R. Wasielewski, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 2325, Número especial dedicado a, "*Biomimetic approaches to artificial photosynthesis*"; d) D. M. Guldi and N. Martín, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 585, Número especial dedicado a, "*Carbon nanostructures for energy*".

La fotosíntesis es un proceso natural por el cual las plantas transforman la energía del sol en energía química. De este modo, son capaces de sintetizar materia orgánica (carbohidratos) a partir de luz y materia inorgánica (CO_2 y H_2O).^{2b} El proceso se inicia con la absorción de la luz a través de las hojas, donde se localizan los cloroplastos, constituidos por unos pigmentos verdes (clorofilas), que actúan como receptores de fotones (Figura 1).

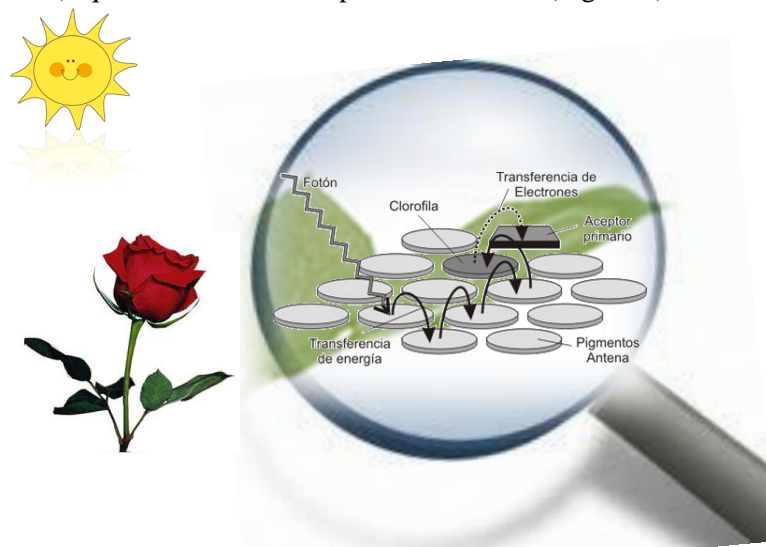


Figura 1. Proceso de absorción de fotones en la fotosíntesis de las plantas a través de los sistemas antena (pigmentos).

A continuación, estos fotones pasan a la cadena de transporte de electrones formada por dos fotosistemas (Fotosistemas I y II). Dichos fotosistemas están formados por un conjunto de moléculas dadoras (D) yceptoras de electrones (A) organizadas en gradiente electroquímico. Esta disposición permite que se lleve a cabo un proceso de transferencia electrónica (ET) eficiente dentro del sistema, que conlleva a la formación de un estado de separación de cargas estable.

El proceso de ET dentro de los fotosistemas se inicia mediante la excitación de una molécula de clorofila (molécula antena) provocada por el fotón absorbido. Seguidamente, se producen una serie de saltos electrónicos (reacciones redox) que liberan energía para dar lugar a la formación del estado con separación de cargas mencionado anteriormente. Los electrones y la energía liberada en esta cadena, son utilizados para la generación y transformación de

sustancias como el NADP (fosfato del dinucleótido de adenina y nicotinamida) o el ADP (adenosindifosfato); sustancias clave para el proceso de transformación energética (Figura 2).

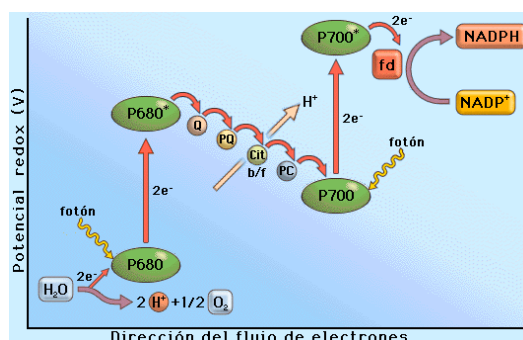


Figura 2. Procesos de transferencia electrónica que se da en los fotosistemas I y II como consecuencia de la absorción de fotones por parte de la clorofila.

Un aspecto de extrema importancia en estos procesos es la velocidad con la que se producen. Si se tiene en cuenta que el tiempo de vida media de un estado excitado es sólo de varios nanosegundos ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$); tras la absorción de luz por parte de los receptores, la separación de cargas debería producirse en este periodo de tiempo. Así, en la fotosíntesis, la velocidad de formación del estado de separación de cargas se lleva a cabo en un tiempo de 3-30 ps ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$), y su tiempo de vida media está en torno al segundo.

La mayoría de los procesos implicados en la fotosíntesis como la absorción de luz y la transferencia de energía y electrones, se producen en estado sólido (un medio completamente ordenado). Por lo tanto, la estructura de los compuestos implicados en la fotosíntesis es crítica, de tal forma, que las antenas y los centros de reacción deben estar a una distancia y orientación específicas.

En este sentido, la búsqueda de nuevos materiales moleculares orgánicos que puedan actuar como sistemas fotosintéticos artificiales, es un campo en continua investigación. En particular, los materiales basados en las nuevas nanoformas de carbono, han mostrado la capacidad de contribuir positivamente en los procesos de transferencia electrónica que tienen lugar en dichos sistemas.

Desde su descubrimiento por H. W. Kroto, R. F. Curl y R. E. Smalley en 1985,⁵ y su posterior preparación en cantidades multigramo en 1990,⁶ los fullerenos han sido utilizados para una gran variedad de aplicaciones en ciencia de materiales y biomedicina.

Debido a su estructura tridimensional esférica en forma de jaula altamente simétrica, constituida por 30 dobles enlaces reactivos, la molécula de fullereno C₆₀ posee propiedades tanto químicas como electrónicas singulares que la diferencian de la mayoría de moléculas orgánicas conocidas.⁷ Su estructura esférica hace que todos sus enlaces carbono-carbono sufran cierta tensión por la curvatura que presentan, provocando que se comporte como un polieno altamente reactivo deficiente de electrones. Además, la capacidad aceptora de electrones que posee, pudiendo deslocalizar la carga por toda la estructura, hace que esta molécula y sus derivados sean de gran interés científico para su uso en sistemas fotosintéticos artificiales.

Adicionalmente, una nueva familia de nanoestructuras de carbono, análoga a los fullerenos, son los denominados fullerenos endoédricos o endofullerenos.⁸ Éstos presentan la singularidad de contener en su interior un átomo o conjunto de átomos que modifican drásticamente sus características estructurales y electrónicas.

Al descubrimiento de los fullerenos, le siguieron otras nanoformas de carbono como los nanotubos de pared múltiple y pared sencilla en 1991 y 1993, respectivamente, por S. Iijima⁹ y, más recientemente, el grafeno por A. K. Geim

[5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.

[6] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.

[7] a) A. Hirsch and M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, Vol. 127, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2005**; b) A. Montellano López, A. Mateo-Alonso and M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 1305; c) J. L. Delgado, M. A. Herranz and N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1417; d) N. Martín, *Chem. Commun.* **2006**, 2093; e) N. Martín, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1039.

[8] a) T. Akasaka and S. Nagase, *Endofullerenes: A new family of carbon clusters*, Kluwer Academic Publishers, **2002**; b) L. Dunsch and S. Yang, *Small* **2007**, 3, 1298; c) M. N. Chaur, F. Melin, A. L. Ortiz and L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7514; d) M. Rudolf, S. Wolfrum, D. M. Guldi, L. Feng, T. Tsuchiya, T. Akasaka and L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 5136; e) X. Lu, L. Feng, T. Akasaka and S. Nagase, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7723.

[9] a) S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56; b) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603; c) D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vázquez and R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605.

y K. S. Novoselov en 2004,¹⁰ un material constituido por láminas bidimensionales de átomos de carbono de espesor monoatómico. Así, desde hace unos años, fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno (Figura 3), constituyen una importante familia de moléculas de elevado interés para la generación de nuevos materiales moleculares orgánicos.

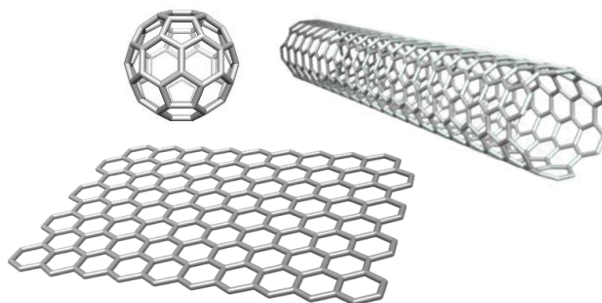


Figura 3. Estructura de nanoformas de carbono: [60]fullereno, nanotubo de pared sencilla y grafeno.

En la presente tesis doctoral se ha perseguido como objetivo la búsqueda de nuevos materiales moleculares orgánicos de interés mediante el diseño y síntesis de nuevos sistemas D-A electroactivos basados en fullerenos. Ha sido posible establecer sus propiedades ópticas y electrónicas fundamentales, así como el estudio de los procesos de transferencia electrónica fotoinducida que experimentan y, en algunos casos, su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Estos aspectos serán ampliamente detallados en los siguientes capítulos de la presente memoria, intentando así contribuir a conseguir una mejor comprensión de los complejos procesos que tienen lugar en la fotosíntesis.

[10] a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666; b) A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183.

ANTECEDENTES

2 ANTECEDENTES

2.1 TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA

La transferencia electrónica fotoinducida (PET) constituye uno de los procesos básicos para que se lleve a cabo la fotosíntesis.¹¹ Es un proceso por el cual un electrón es transferido de una molécula a otra (o en el caso de ser un proceso intramolecular de un fragmento de la molécula a otro distinto), a través de una excitación mediante luz.

Cuando una molécula es irradiada con luz, da lugar a la formación de un estado excitado que puede desactivarse de varias maneras: de forma radiativa (fluorescencia o fosforescencia) o no radiativa, como por ejemplo a través de procesos de transferencia electrónica (ET). Dichas transferencias electrónicas dan lugar a la formación de un par ión-radical, que a su vez, puede experimentar diferentes procesos para volver a su estado fundamental, como las transferencias electrónicas inversas (BET, recombinación de cargas) (Figura 4). Por tanto, la formación de la especie con separación de cargas (par ión-radical), está en competencia directa con los procesos radiativos y no radiativos que pueden experimentar los estados excitados.

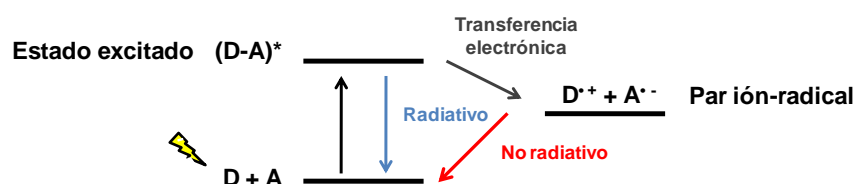
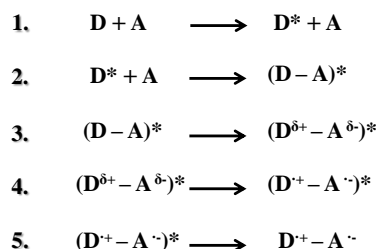


Figura 4. Procesos en competencia al irradiar un sistema D-A.

El proceso de transferencia electrónica fotoinducida que se lleva a cabo en un sistema dador-aceptor (D-A) puede describirse de una manera muy básica en cinco pasos:

[11] R. Koeppe and N. S. Sariciftci, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, 5, 1122.



En primer lugar, el fragmento dador es excitado mediante luz (1), seguido de la formación de un estado excitado deslocalizado entre los fragmentos dador y aceptor (2). Para llegar a este estado excitado deslocalizado es imprescindible que entre los dos fragmentos exista una distancia y orientación adecuadas. A continuación el excitón se polariza llegando a un estado de transferencia de carga parcial (3). Finalmente, se forma el par ión-radical (4) y se llega al estado de separación de cargas (CS) final (5). Sólo si la diferencia energética entre los orbitales LUMOs de los fragmentos D y A es suficientemente grande como para superar la atracción culómbica entre las cargas, la separación de cargas será posible. En el caso de que sea el aceptor el fragmento fotoexcitado, la transferencia fotoinducida ocurre a través de huecos y no de electrones, pero el proceso se podría describir de la misma manera con los cinco pasos descritos anteriormente. Si la transferencia se realiza a través de huecos, para que la separación de cargas sea posible, la diferencia energética para superar la atracción culómbica vendrá limitada por los orbitales HOMOs (Figura 5).

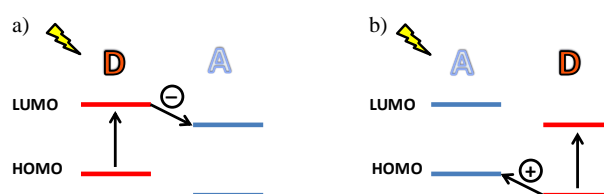


Figura 5. Esquema de niveles de energía necesarios en el proceso de transferencia fotoinducida a través de a) electrones o b) huecos.

Este proceso puede llevarse a cabo tanto en sistemas D-A que estén unidos covalentemente, como en sistemas supramoleculares, siendo en este último caso requisito indispensable que D y A se encuentren suficientemente cerca.

En general, el estudio de las cinéticas de las transferencias electrónicas fotoinducidas se describen mediante la teoría de Marcus,¹² que tiene en cuenta la distancia y orientación entre el fragmento dador y aceptor dentro del sistema.

La teoría de Marcus predice la dependencia parabólica de las velocidades de los procesos de transferencia electrónica en relación a los cambios de energía libre de las reacciones. De acuerdo con esta teoría, la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica (k_{ET}) vendría expresada por la Ecuación 1:

$$k_{ET} = A \exp[-(\Delta G^0 + \lambda)^2 / 4\lambda k_B T]$$

Ecuación 1. Constante de la velocidad del proceso de transferencia electrónica.

donde:

- A está relacionado con la naturaleza del proceso de transferencia electrónica y el acoplamiento electrónico entre el dador y el aceptor, (depende de la distancia de separación entre ambos y de la naturaleza de los espaciadores que intervienen);
- ΔG^0 es la diferencia de energía libre entre reactivos y productos;
- λ es la energía de reorganización;
- T la temperatura absoluta;
- k_B la constante de Boltzman.

Idealmente, la constante de velocidad de una transferencia electrónica aumenta, primero, con el aumento de energía libre (“región normal” de la parábola de Marcus ($-\Delta G^0 < \lambda$)). Cuando la energía libre llega a ser de la misma magnitud que la energía de reorganización ($-\Delta G^0 \sim \lambda$), la velocidad de la reacción está gobernada mayoritariamente por el acoplamiento electrónico entre dador y aceptor (A) (“máximo” de la parábola de Marcus). Una vez pasado el máximo termodinámico, entraríamos en la región más exotérmica ($-\Delta G^0 > \lambda$), en la cual un aumento de la energía libre resultaría en una menor velocidad del proceso (“región invertida” de Marcus) (Figura 6).

[12] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1111.

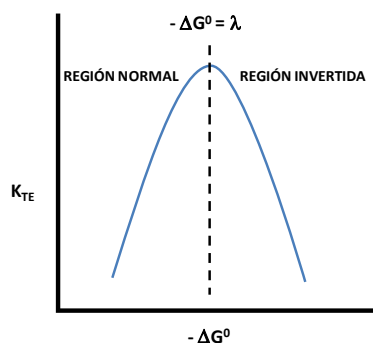


Figura 6. Parábola de Marcus para procesos de transferencia electrónica.

Por tanto, los valores de λ y de A son clave para modular el aspecto y el máximo de la parábola de Marcus. Basándose en esta ecuación, sistemas D-A con pequeños valores de λ , deben dar lugar a procesos de transferencia electrónica más rápidos y velocidades más lentas en el proceso de recombinación de cargas. Así, los procesos de fotosíntesis están caracterizados por una energía de reorganización extremadamente pequeña ($\lambda \sim 0.3$ eV), esencial para lograr una transferencia electrónica ultrarrápida y retardar la recombinación de carga.

2.2 FULLERENOS

2.2.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Los fullerenos son una familia de moléculas en forma de jaulas cerradas altamente simétricas, constituidas exclusivamente por átomos de carbono. Sin embargo, a diferencia de sus otras formas alotrópicas (diamante y grafito) que forman redes de átomos de carbono (con hibridaciones sp^3 y sp^2 , respectivamente) que se extienden indefinidamente, los fullerenos son moléculas discretas constituidas por un número definido de átomos de carbono.¹³

[13] a) D. M. Guldi and N. Martín, Eds., *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2002**; b) F. Langa and J. F. Nierengarten, Eds., *Fullerenes Principles and Applications, 2nd Edition*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, **2012**; c) N. Martín and F. Giacalone, Eds., *Fullerene polymers: Synthesis, properties and applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.

En concreto, el más pequeño y más estudiado de los fullerenos estables, el C_{60} , presenta una simetría icosaédrica con 12 anillos pentagonales y 20 anillos hexagonales, existiendo dos tipos de enlaces en la molécula con diferente longitud: los enlaces [6,6] más cortos (1.37 Å) y los [5,6] (1.45 Å). En el caso de fullerenos superiores como el C_{70} existen cuatro tipos de enlaces, siendo los más reactivos α y β (Figura 7). Dada la curvatura de la molécula de fullereno, todos sus dobles enlaces se desvían de la planaridad, de este modo cada uno de sus átomos de carbono presenta una peculiar hibridación $sp^{2.3}$.¹⁴ Por tanto, la reactividad química del fullereno proviene de la liberación de energía que supone la saturación de un doble enlace. En consecuencia, las posiciones más reactivas del fullereno C_{60} serán los dobles enlaces situados en las uniones de dos hexágonos adyacentes.

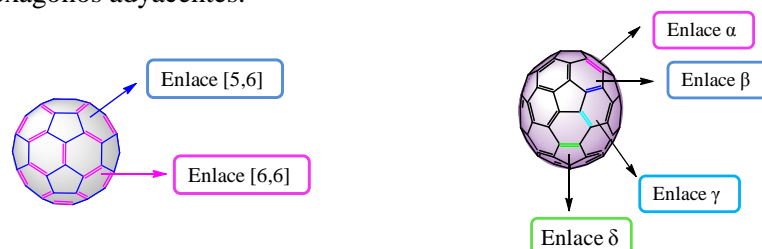


Figura 7. Enlaces [5,6] y [6,6] del C_{60} y enlaces α , β , γ y δ del C_{70} .

Su estabilidad se ha justificado mediante la regla del pentágono aislado, enunciada por H. Kroto en 1987 y que afirma que la tensión local aumenta con el número de enlaces compartidos por dos pentágonos (pentaleno), conduciendo a moléculas menos estables. Por tanto, se formarán preferentemente aquellos fullerenos en los que los anillos pentagonales se encuentran separados entre sí por anillos hexagonales.¹⁵ La existencia de pentágonos adyacentes originaría además de una mayor tensión en el ángulo de enlace, una desestabilización de la nube π del sistema.¹⁶ Sin embargo, es posible llegar a fullerenos estables que no cumplen esta regla.¹⁷

El C_{60} presenta una baja solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos; sólo en ciertos disolventes aromáticos organoclorados y disulfuro de

[14] R. C. Haddon, L. E. Brus and K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 125, 459.

[15] H. W. Kroto, *Nature* **1987**, 329, 529.

[16] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein and G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 203.

[17] N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5431.

carbono tiene valores aceptables.¹⁸ Estas propiedades de solubilidad condicionan decisivamente la química de los fullerenos, que es muy rica y variada, siendo una de las reacciones más importantes la adición a los dobles enlaces.

2.2.1.1 Características espectroscópicas: capacidad de absorción

El C₆₀ absorbe fuertemente en el espectro UV y débilmente en el visible, debido a transiciones prohibidas por la existencia de una alta simetría en su estructura. Estas bandas de absorción correspondientes a transiciones prohibidas son, sin embargo, las responsables del color magenta que presentan sus disoluciones (Figura 8). Cuando pasamos a fullerenos superiores como el C₇₀ el rango de absorción aumenta a una zona más amplia del espectro UV-vis.^{7a,19}

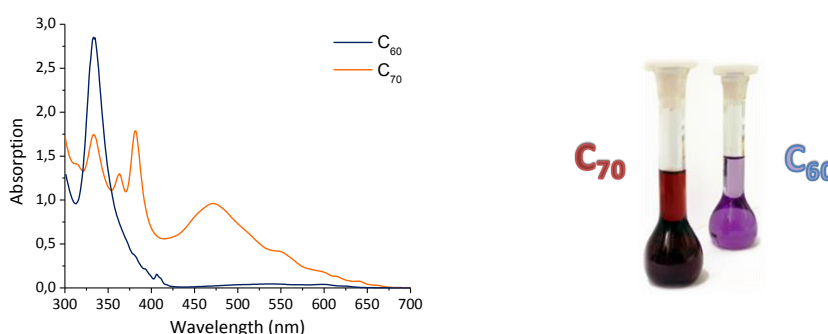


Figura 8. Disoluciones del C₆₀ (azul) y C₇₀ (rojo) y espectro de UV-Vis realizados en ClPh a temperatura ambiente ($5 \cdot 10^{-5}$ M).

2.2.1.2 Capacidad Aceptora

Las propiedades optoelectrónicas²⁰ que presenta el C₆₀ son muy interesantes, mostrando una capacidad aceptora razonablemente buena. Cálculos teóricos realizados sobre el C₆₀ muestran un LUMO relativamente bajo en energía y triplemente degenerado, por lo que es capaz de aceptar hasta 6

[18] a) N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan, T. G. Srinivasan, P. R. V. Rao and C. K. Mathews, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6077; b) R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra and D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3379.

[19] *Fullerenes: An Overview*, "http://www.ch.ic.ac.uk/local/projects/unwin/Fullerenes by Peter Unwin".

[20] D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2000**, 321.

electrones en disolución. Medidas de voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría Osteryoung de onda cuadrada (OSWV) (Figura 9) llevadas a cabo en disolución, confirman que la reducción es fácil y transcurre por etapas,²¹ implicando cada una de ellas un proceso de transferencia de un electrón, favorecido por la baja energía de reorganización de estas especies.

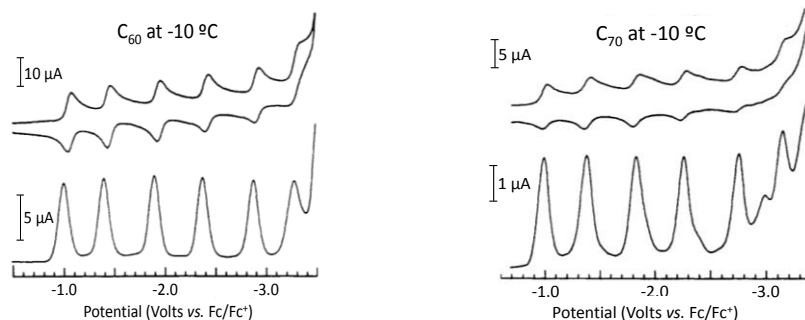


Figura 9. Voltamperograma cíclico y de onda cuadrada del C_{60} y C_{70} a -10°C en MeCN:Tolueno 4:1 (vs. Fc/Fc^{+} , Bu_4NPF_6 , 100 mV/s).

Las características electroquímicas del C_{60} se mantienen en los monoadductos, aunque los potenciales de reducción se desplazan unos 100 mV a valores más negativos como consecuencia de la saturación de un doble enlace.²² Por lo tanto en general, al funcionalizar el fullereno la capacidad aceptora se ve reducida, aunque existen varios ejemplos en los que esto no pasa.²³

En cuanto al proceso de oxidación, como Haddon et al.¹⁴ predijeron, y más tarde fue confirmado, es un proceso extremadamente difícil. No fue hasta 1993, cuando Echegoyen y col.²⁴ pudieron medir la primera oxidación químicamente reversible y electroquímicamente irreversible del C_{60} a 1.26 V (vs. Fc/Fc^{+} , Bu_4NPF_6 , 1,1,2,2-tetracloroetano, 100 mV/s).

[21] Q. Xie, E. Perez-Cordero and L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978.

[22] a) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl and Ö. Almarsson, *Science* **1991**, 254, 1186; b) D. M. Guldi, N. Martín, M. A. Herranz and L. Echegoyen, *Cap.9 en "Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties"*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2002**.

[23] a) Para una revisión véase: N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas and I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527; b) F. Langa, P. de la Cruz, E. Espíldora, A. de la Hoz, J. L. Bourdelande, L. Sánchez and N. Martín, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5033; c) J. Zhou, A. Rieker, T. Grosser, A. Skiebe and A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1; d) M. Keshavarz-K., B. Knight, R. C. Haddon and F. Wudl, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5149; e) T. Da Ros, M. Prato, M. Carano, P. Ceroni, F. Paolucci and S. Roffia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11645.

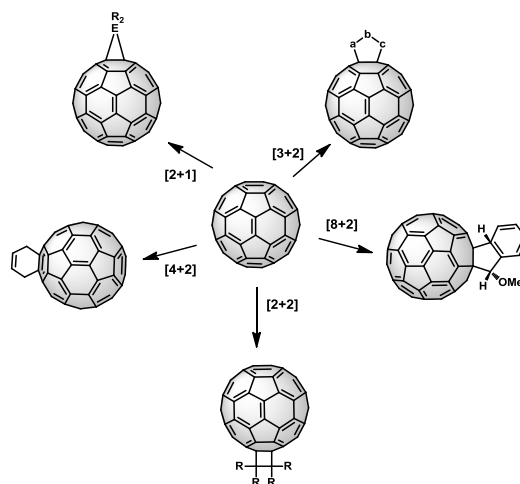
[24] Q. Xie, F. Arias and L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9818.

2.2.2 REACTIVIDAD

A diferencia de sus alótopos, el fullereno se caracteriza por tener una composición discreta que permite el desarrollo de una química molecular en su estructura carbonada. Esto permite la funcionalización adecuada de los fullerenos, por sí mismos poco solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, para su posterior aplicación práctica.

Puesto que los fullerenos no contienen hidrógeno ni otros grupos funcionales, las reacciones de sustitución no son posibles para funcionalizar estos sistemas. El comportamiento químico del fullereno es comparable con una poliolefina deficiente de electrones y, como tales, pueden dar lugar a una amplia variedad de adiciones a los dobles enlaces^{7a} altamente reactivos.

Aunque la funcionalización exoédrica de los fullerenos ha alcanzado un gran desarrollo, las reacciones de cicloadición han sido, sin duda, las más estudiadas y las que han conducido a un mayor número de derivados, conociéndose productos de cicloadición [2+1], [2+2], [3+2], [4+2] y [8+2], siendo las cicloadiciones [3+2] (Esquema 1) las utilizadas para la síntesis de los productos que se describen en la presente memoria.



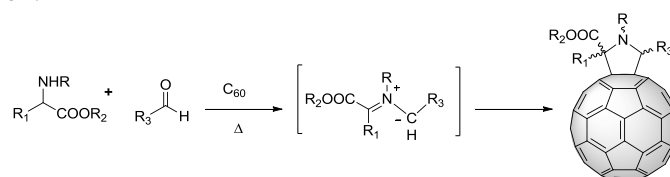
Esquema 1. Reacciones de cicloadición más comunes sobre la molécula de C₆₀.

2.2.2.1 Cicloadiciones [3+2]

2.2.2.1.1 Sistemas [60]fulleropirrolidinas

La funcionalización química del C₆₀ para obtener [60]fulleropirrolidinas, constituye uno de los métodos más utilizados en la síntesis de nuevos derivados fullerénicos.²⁵ Esta funcionalización puede llevarse a cabo mediante diferentes estrategias sintéticas como la fotorreacción con trietilamina,²⁶ la reacción con iminas²⁷ o la apertura térmica de arizidinas.²⁸

El proceso más utilizado para la síntesis de [60]fulleropirrolidinas consiste en la reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre un iluro de azometino y uno de los dobles enlaces del fullereno,^{25b} para formar un anillo de pirrolidina sobre su superficie (Esquema 2). El iluro de azometino es generado *in situ* a partir de un aldehído o cetona y un aminoácido o aminoéster, que forman un dipolo intermedio mediante descarboxilación de las sales de iminio que resultan de la condensación.²⁹



Esquema 2. Reacción de cicloadición 1,3-dipolar.

El primer ejemplo de este método fue descrito por Prato y col.³⁰ y es por ello por lo que frecuentemente se le denomina como reacción de Prato. En este primer ejemplo la síntesis del iluro de azometino es llevada a cabo mediante reacción de *N*-metilglicina con paraformaldehído a reflujo de tolueno. La

[25] a) D. M. Guldi, N. Martín, M. Maggini and E. Menna, *Addition of azomethine ylide: Fullerypyrrolidines in "Fullerenes: from Synthesis to Optoelectronic Properties"*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2002**; b) N. Tagmatarchis and M. Prato, *Synlett* **2003**, 768; c) M. Prato and M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519.

[26] K.-F. Liou and C.-H. Cheng, *Chem. Commun.* **1996**, *52*, 1423.

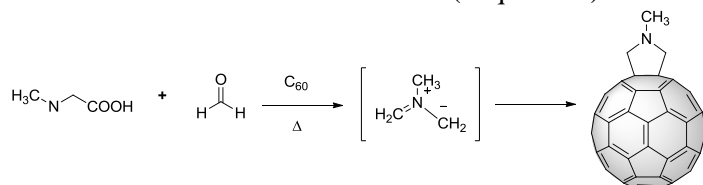
[27] S.-H. Wu, W.-Q. Sun, D.-W. Zhang, L.-H. Shu, H.-M. Wu, J.-F. Xu and X.-F. Lao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 1733.

[28] J. Averdung and J. Mattay, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5407.

[29] a) M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R. P. Sijbesma, F. Wudl and M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 305; b) M. Prato, M. Maggini and G. Scorrano, *Synth. Met.* **1996**, *77*, 89.

[30] M. Maggini, G. Scorrano and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798.

posterior adición de C₆₀ al iluro intermedio formado genera el fulleroderivado *N*-metilpirrolidino **1** en un 41% de rendimiento (Esquema 3).



Esquema 3. Primer ejemplo de reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre un iluro de azometino y uno de los dobles enlaces del fullereno descrito por Prato y col.³⁰

Los sistemas [60]fulleropirrolidinas se han utilizado en numerosas aplicaciones. Una de las áreas más importantes en este sentido es la química médica.^{31,32} Debido al rango de tamaños en el que se sitúan ciertas macromoléculas biológicas básicas en el funcionamiento de todos los seres vivos, como el ADN o las proteínas, el fullereno posee el tamaño adecuado para interactuar con ellas, habiéndose descrito numerosos estudios de interés.³³

2.2.2.1.2 Sistemas [60]fulleropirazolinas

Los sistemas derivados de [60]fulleropirazolinas constituyen un grupo de derivados de fullereno cuya síntesis y estudio han sido menos desarrollados que las [60]fulleropirrolidinas.³⁴ Estos derivados se preparan mediante una cicloadición [3+2] a partir de nitrilimas³⁵ que reaccionan selectivamente con un doble enlace [6,6] del fullereno. Debido a la naturaleza química del anillo de pirazolina, en el que el átomo de carbono C-3 tiene hibridación sp², estos compuestos a diferencia de otros derivados como los anillos de pirrolidinas explicado anteriormente, no dan lugar a mezclas racémicas al no poseer ningún centro estereogénico. Para llevar a cabo la síntesis de las [60]fulleropirazolinas se han utilizado dos vías que dependen de la generación “*in situ*” de la

[31] a) H. Isobe, W. Nakanishi, N. Tomita, S. Jinno, H. Okayama and E. Nakamura, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 167; b) C. Klumpp, L. Lacerda, O. Chaloin, T. D. Ros, K. Kostarelos, M. Prato and A. Bianco, *Chem. Commun.* **2007**, 3762; c) D. Sigwalt, M. Holler, J. Iehl, J.-F. Nierengarten, M. Nothisen, E. Morin and J.-S. Remy, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4640.

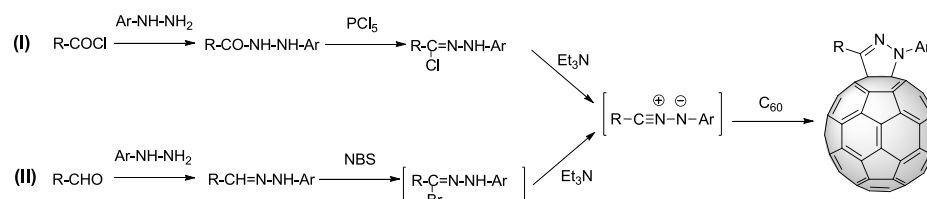
[32] R. Maeda-Mamiya, E. Noiri, H. Isobe, W. Nakanishi, K. Okamoto, K. Doi, T. Sugaya, T. Izumi, T. Homma and E. Nakamura, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*, 5339.

[33] A. Montellano, T. Da Ros, A. Bianco and M. Prato, *Nanoscale* **2011**, *3*, 4035.

[34] J. L. Delgado, N. Martín, P. de la Cruz and F. Langa, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5232.

[35] a) R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 403; b) M.-D. Su, H.-Y. Liao, W.-S. Chung and S.-Y. Chu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6710.

nitrilimina, si se realiza bien a partir del cloruro de ácido o del aldehído correspondiente (Esquema 4).



Esquema 4. Rutas sintéticas para la preparación de [60]fulleropirazolinas a partir de la preparación “*in situ*” de la nitrilamina vía cloruro de ácido (I) o vía aldehído (II).

El primer ejemplo de funcionalización del C_{60} mediante nitrilimas para obtener [60]fulleropirazolinas fue descrito por Muthu et al.³⁶ en 1994, en el que se llevaba a cabo la preparación de una mezcla de bisaductos de [60]fulleropirazolina. Más tarde, en 1995, Matsubara et al.³⁷ describieron la preparación del primer ejemplo de monoadducto de [60]fulleropirazolina, el 1,3-difenil-2-pirazolinofullereno (**2**). Este derivado se obtiene mediante la cicloadición de la nitrilimina generada *in situ* a partir del correspondiente *N*-clorobencilideno en presencia de trietilamina. El *N*-clorobencilideno, a su vez, se prepara en dos etapas a partir del correspondiente cloruro de ácido y la hidracina mediante tratamiento final con PCl_5 (vía 1, Esquema 4). A este monoadducto, le siguieron otros derivados similares preparados en 1996³⁸ por los mismos autores. En este caso, la síntesis y descripción de los nuevos derivados iban acompañados de su estudio electroquímico y fotofísico, observando por primera vez la existencia de una pequeña transferencia de carga (CT) en el estado fundamental en sistemas 2-pirazolinofullereno. Esta CT se confirmó mediante $^1\text{H-NMR}$ y estudios de absorción de UV-Vis en varios disolventes, observando el desplazamiento de la banda de transferencia de carga a 470 nm hacia λ mayores al aumentar la polaridad del disolvente (Figura 10).

[36] S. Muthu, P. Maruthamuthu, R. Ragunathan, P. R. Vasudeva Rao and C. K. Mathews, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1763.

[37] Y. Matsubara, H. Tada, S. Nagase and Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5372.

[38] Y. Matsubara, H. Muraoka, H. Tada and Z. Yoshida, *Chem. Lett.* **1996**, 25, 373.

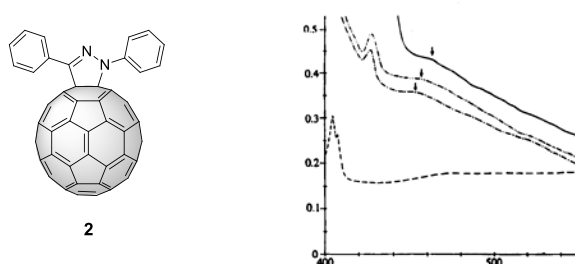


Figura 10. Transferencia de carga observada en el monoadducto 1,3-difenil-2-pirazolinofullereno **2** mediante estudios de UV-Vis realizados en ciclohexano, diclorometano y disulfuro de carbono.

Aunque los primeros sistemas de [60]fulleropirazolina fueron sintetizados a partir de los *N*-cloroderivados, la vía que ha sido más utilizada es aquella en la que las nitrilimas se preparan a partir de las hidrazonas correspondientes y NBS (o NCS) en presencia de trietilamina (vía 2, Esquema 4). Las condiciones de reacción usadas por esta vía son muy variadas ya que dependen mucho del sustituyente de las hidrazonas precursoras, pudiéndose así, preparar a temperatura ambiente³⁹ o mediante irradiación microondas,⁴⁰ entre otras. Bajo estas últimas condiciones se han preparado una gran variedad de estos derivados consiguiendo rendimientos razonablemente buenos (30-40 %) en pocos minutos.

Una de las características más importantes de este tipo de reacción es la posibilidad de preparación de una gran variedad de sistemas [60]fulleropirazolinas usando distintos sustituyentes orgánicos unidos covalentemente al átomo de carbono del anillo de pirazolina, como sustituyentes tipo alquílico,⁴¹ arílico (sustituidos a su vez con fragmentos dadores o aceptores de electrones),⁴² heterociclos π -excedentes⁴¹ o

[39] E. Espíldora, J. L. Delgado, P. de la Cruz, A. de la Hoz, V. López-Arza and F. Langa, *Tetrahedron* **2002**, 58, 5821.

[40] a) M. J. Gómez-Escalonilla and F. Langa, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3656; b) A. Gouloumis, F. Oswald, M. E. El-Khouly, F. Langa, Y. Araki and O. Ito, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 2344.

[41] J. L. Delgado, P. de la Cruz, V. López-Arza, F. Langa, D. B. Kimball, M. M. Haley, Y. Araki and O. Ito, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2661.

[42] a) J. L. Delgado, P. de la Cruz, V. López-Arza, F. Langa, Z. Gan, Y. Araki and O. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1500; b) J. L. Delgado, P. de la Cruz, V. López-Arza and F. Langa, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1651.

π -deficientes⁴³, oligómeros⁴⁴ o metallocenos^{39,45} Respecto a la sustitución del átomo de nitrógeno del anillo, existen ejemplos de derivados sintetizados con grupos fenilo,³⁹ *p*-metoxifenilo,^{42b} *p*-iodofenilo^{40b} o *p*-nitrofenilo,³⁴ siendo este último el sustituyente más usado habitualmente (Figura 11), y el que se ha utilizado en la preparación de los sistemas de [70]fulleropirazolinas descritos más adelante en la presente tesis.

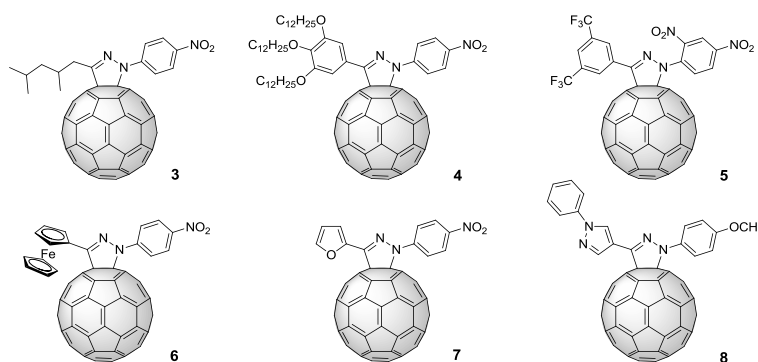


Figura 11. Ejemplos de sistemas de [60]fulleropirazolina usando distintos sustituyentes orgánicos unidos tanto al átomo de carbono como al de nitrógeno.

En general, las propiedades electroquímicas de los monoadductos de C_{60} muestran un primer potencial de reducción desplazado alrededor de 100 mV hacia valores más negativos respecto al C_{60} sin funcionalizar. En cambio, los sistemas *N*-4-nitrofenil-2-pirazolinofullereno presentan un valor en su primer potencial de reducción muy similar al mostrado por el C_{60} o incluso menor,⁴⁶ manteniendo así su capacidad aceptora de electrones casi intacta. Este singular comportamiento fue confirmado mediante el estudio electroquímico del compuesto **9**,⁴¹ el derivado de *N*-4-nitrofenil-2-pirazolinofullereno más sencillo preparado (Figura 12). Su voltamperograma de reducción, realizado a

[43] J. Modin, H. Johansson and H. Grennberg, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3977.

[44] a) F. Langa, M. J. Gomez-Escalonilla, J.-M. Rueff, T. M. Figueira Duarte, J.-F. Nierengarten, V. Palermo, P. Samorì, Y. Rio, G. Accorsi and N. Armaroli, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4405; b) F. Langa, M. J. Gómez-Escalonilla, E. Díez-Barra, J. C. García-Martínez, A. de la Hoz, J. Rodríguez-Lopez, A. González-Cortes and V. López-Arza, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3435; c) N. Armaroli, G. Accorsi, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, V. Krasnikov, D. Tsamouras, G. Hadziioannou, M. J. Gómez-Escalonilla, F. Langa, J.-F. Eckert and J.-F. Nierengarten, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2077.

[45] J. J. Oviedo, M. E. El-Khouly, P. de la Cruz, L. Perez, J. Garin, J. Orduna, Y. Araki, F. Langa and O. Ito, *New J. Chem.* **2006**, 30, 93.

[46] F. Oswald, P. de la Cruz and F. Langa, *Synlett* **2007**, 1051.

temperatura ambiente en una mezcla de *o*-DCB:MeCN (4:1), muestra cuatro ondas de reducción reversibles correspondientes al fullereno y una onda irreversible que corresponde al fragmento de *p*-nitrofenilo. Si comparamos las ondas de reducción del monoadducto respecto al C₆₀, se observa que la primera y segunda onda de reducción tienen valores similares (**9**: -0.63 V, -1.04 V; C₆₀: -0.64 V, -1.05 V) medidos respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl. Al realizar el estudio electroquímico complementario comparativo entre el C₆₀ y otros monoadductos de [60]fulleropirazolina, se observó que la naturaleza del sustituyente tanto en el carbono C-3 como en el átomo de nitrógeno es de gran importancia para modular los potenciales de reducción de estos sistemas, obteniendo los valores más similares a los mostrados por el C₆₀, cuando el sistema tiene un sustituyente 4-nitrofenilo sobre el átomo de nitrógeno.

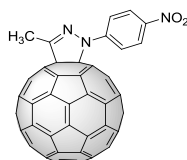


Figura 12. Estructura del compuesto **9**.

Las propiedades fotofísicas mostradas por los sistemas de [60]fulleropirazolinas ponen de manifiesto la utilidad de estos derivados para diferentes aplicaciones en el área de ciencias de los materiales. Se ha observado que pueden dar tanto procesos de transferencia de energía, como de transferencia electrónica fotoinducida.^{44c} Dependiendo de que los sustituyentes sean dadores o aceptores de electrones, muestran diferentes cinéticas en los procesos de excitación y recombinación de cargas, así como en los tiempos de vida media de los estados de separación de cargas (CS) que pueden formar.

En cuanto al comportamiento de las [60]fulleropirazolinas frente a la temperatura, los estudios realizados muestran una gran estabilidad térmica,⁴⁷ a diferencia de otros derivados de fullereno con distinta funcionalidad como los pirrolidinofullerenos o isoxazolinofullerenos, que dan procesos de retrocicloaddición obteniendo de nuevo el C₆₀ en rendimientos cuantitativos. El estudio de diferentes dímeros formados por un anillo de 2-pirazolina y otro de

[47] J. L. Delgado, F. Oswald, F. Cardinali, F. Langa and N. Martín, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3184.

pirrolidina, sintetizados en nuestro grupo de investigación,⁴⁸ bajo las condiciones de retrocicloadición descritas anteriormente (adición de anhídrido maleico y/o triflato de cobre),^{47,49} puso de manifiesto la mayor estabilidad térmica de los anillos de 2-pirazolina frente a los de pirrolidina. Cuando los dímeros fueron sometidos a estas condiciones experimentales, se observó que el proceso de retrocicloadición sólo sucedía en los fragmentos de pirrolidina quedando los anillos de 2-pirazolina inalterados.⁵⁰

El conjunto de propiedades tanto químicas, electroquímicas y fotofísicas que ofrecen las [60]fulleropirazolinas pone de manifiesto la importancia de esta familia de moléculas en posibles aplicaciones en el área de ciencia de materiales. Así, debido a su alta estabilidad térmica y su capacidad aceptora de electrones, muy similar al C₆₀, se ha empezado a estudiar su posible aplicación en distintos dispositivos fotovoltaicos.^{48,51}

2.2.3 DÍMEROS DE FULLERENO

Los dímeros de fullereno son una familia de compuestos formados por dos unidades de fullereno que pueden estar unidos directamente o mediante un espaciador, que en determinados casos es de naturaleza electroactiva. El interés sobre este grupo de compuestos comenzó al observarse la aparición de coalescencia al irradiar una película de fullereno C₆₀.⁵² Este fenómeno advirtió de la formación de fullerenos superiores con múltiples y diferentes masas, siendo el C₁₂₀ el producto mayoritario entre ellos. Animados por el interés de comprender y clarificar la naturaleza de todos estos nuevos productos poliméricos formados por fullerenos, las investigaciones se centraron en la

[48] J. L. Delgado, E. Espíldora, M. Liedtke, A. Sperlich, D. Rauh, A. Baumann, C. Deibel, V. Dyakonov and N. Martín, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13474.

[49] N. Martín, M. Altable, S. Filippone, A. Martín-Domenech, L. Echegoyen and C. M. Cardona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 110.

[50] J. L. Delgado, S. Osuna, P.-A. Bouit, R. Martínez-Alvarez, E. Espíldora, M. Solà and N. Martín, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8174.

[51] a) X. Wang, E. Perzon, F. Oswald, F. Langa, S. Admassie, M. R. Andersson and O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1665; b) S. Shoaee, M. P. Eng, E. Espíldora, J. L. Delgado, B. Campo, N. Martín, D. Vanderzande and J. R. Durrant, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 971; c) S. K. Pal, T. Kesti, M. Maiti, F. Zhang, O. Inganäs, S. Hellström, M. R. Andersson, F. Oswald, F. Langa, T. Österman, T. Pascher, A. Yartsev and V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12440.

[52] C. Yeretizian, K. Hansen, F. Diederich and R. L. Whetten, *Nature* **1992**, *359*, 44.

síntesis y estudio de la estructura y las propiedades químico-físicas de las subunidades que los componen.⁵³

Las estrategias seguidas para la síntesis de los dímeros de fullereno se pueden clasificar en dos: (i) la dimerización del fullereno, *pristine* o funcionalizado y (ii) la cicloadición de fragmentos bifuncionalizados sobre el fullereno.

Debido a que el C₁₂₀ (**10**) fue el producto más abundante encontrado en los fenómenos de coalescencia, fue este el primero en ser preparado. La síntesis se realizó mediante una cicloadición [2+2] de dos moléculas de C₆₀⁵⁴ quedando unido mediante un puente ciclobutano. La estructura absoluta del dímero fue resuelta mediante difracción de rayos X, mostrando los enlaces C-C del ciclobutano (1.575 Å) una elongación mayor que los esperados para este tipo de enlace C(sp³)-C(sp³). La caracterización química y física de este compuesto mediante las técnicas espectroscópicas habituales se vio dificultada por la baja solubilidad presentada, mostrando peor solubilidad al aumentar la pureza de la muestra. El estudio electroquímico realizado mostró tres ondas de reducción con valores casi idénticos a los presentados por el fullereno C₆₀ medidos en las mismas condiciones.

Basándose en la estructura C₁₂₀ se comenzaron a estudiar otros dímeros tales como los C₁₁₉ (también formados a partir de cicloadiciones [2+2] entre dos moléculas de C₆₀ conteniendo un heteroátomo en su estructura) (**11**), o los RC₆₀C₆₀R (en donde R puede ser un átomo de hidrógeno, un halógeno o un resto alquílico).⁵⁵ Adicionalmente, nuevas rutas sintéticas de dimerización del fullereno sobre sí mismo fueron apareciendo, como la descrita por Diederich y

[53] J. L. Segura and N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 13.

[54] a) K. Komatsu, G.-W. Wang, Y. Murata, T. Tanaka, K. Fujiwara, K. Yamamoto and M. Saunders, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9358; b) G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata and M. Shiro, *Nature* **1997**, 387, 583.

[55] a) R. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1629; b) J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill and E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5454; c) S. Ōsawa, E. Ōsawa and M. Harada, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 257; d) S. Lu, T. Jin, E. Kwon, M. Bao and Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 802; e) G.-W. Wang, C.-Z. Wang, S.-E. Zhu and Y. Murata, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6111; f) A. Sastre-Santos, C. Parejo, L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, F. Fernández-Lázaro and S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 1509.

col.⁵⁶ para formar poliinos cíclicos mediante homoacoplamiento de derivados acetilénicos de fullereno (Figura 13).

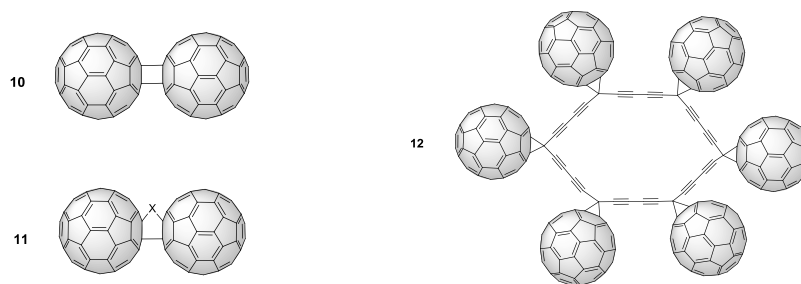


Figura 13. Ejemplos de dimerización del fullereno sobre sí mismo: C_{120} (**10**), $C_{120}X$ (X = heteroátomo) (**11**) y poliino cíclico (**12**).

Sin embargo, la cicloadición de moléculas bifuncionalizadas sobre dos fullerenos ha sido la vía que más se ha desarrollado, pudiéndose preparar una gran cantidad de compuestos mediante reacciones [2+2], [4+2] y [3+2] entre otras.⁵³ Desde la reacción [2+2] a partir de bisdiazoderivados sobre el fullereno llevada a cabo en 1992 por Wudl y col.,⁵⁷ se han ido sintetizando dímeros unidos mediante distintos espaciadores, pudiendo controlar tanto la estructura química como el espacio existente entre los fullerenos. Además, reacciones ya conocidas en la química de fullerenos, como la cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino, fueron extendiéndose a la síntesis de dímeros⁵⁸ así como más recientemente, el uso de fullerenos superiores y endoédricos.⁵⁹

Debido a la versatilidad de los espaciadores electroactivos que se pueden introducir en los dímeros de fullereno mediante diferentes rutas sintéticas (Figura 14), numerosas investigaciones acerca de este tipo de compuestos se han ido desarrollando con el fin de poder aplicarlos en el campo de la electrónica molecular. De esta manera, se han preparado sistemas

[56] a) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1366; b) P. Timmerman, L. E. Witschel, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht and M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 6.

[57] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl and O. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7300.

[58] A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez and C. Seoane, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9391.

[59] B. J. Farrington, M. Jevric, G. A. Rance, A. Ardavan, A. N. Khlobystov, G. A. D. Briggs and K. Porfyrakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3587.

electroactivos⁶⁰ con diferentes fragmentos dadores, tales como bipiridinas,⁶¹ porfirinas,⁶² y tetratíafulvalenos,⁶³ como elemento espaciador entre las dos unidades de fullereno. Dichos sistemas han mostrado interesantes propiedades químicas y fotofísicas, como la existencia de procesos de transferencia electrónica (ET) entre sus fragmentos y la formación de un estado de separación de cargas al ser irradiados con luz.

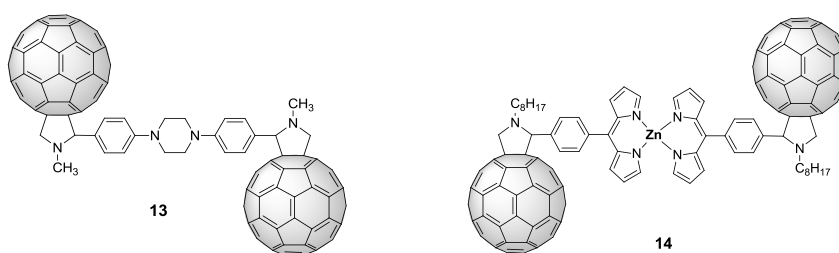


Figura 14. Ejemplos de dímeros de [60]fullereno con distintos espaciadores electroactivos descritos en la literatura (piperazina⁵⁸ **13** y complejo bis(dipirrinato) de zinc^{62c} **14**).

Un ejemplo de las interesantes propiedades que pueden mostrar los dímeros de fullereno con vistas a sus posibles aplicaciones electrónicas, es el de los compuestos **15**, **16** y **17**, descritos por nuestro grupo de investigación (Figura 15).⁴⁸ Este es el primer ejemplo descrito de dímeros de fullereno formados por dos derivados distintos de fullereno, pirrolidino y 2-pirazolino, que se encuentran unidos directamente mediante un enlace covalente. La síntesis de estos compuestos se realiza utilizando las reacciones de cicloadición dipolar comentadas anteriormente, obteniendo los tres dímeros como mezcla de isómeros con buenos rendimientos.

[60] a) M. Urbani, B. Pelado, P. de la Cruz, K. Yamanaka, O. Ito and F. Langa, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5432; b) L. Sánchez, M. A. Herranz and N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1409.

[61] D. Armspach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecroft and J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 723.

[62] a) J.-P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen and J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1835; b) S. Higashida, H. Imahori, T. Kaneda and Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 605;

c) Y. Rio, D. Sánchez-García, W. Seitz, T. Torres, J. L. Sessler and D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3956.

[63] a) S. Ravaine, P. Delhaès, P. Leriche and M. Sallé, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 93; b) L. Sánchez, M. Sierra, N. Martín, D. M. Guldi, M. W. Wienk and R. A. J. Janssen, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1691; c) J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín, C. Luo and D. M. Guldi, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4021.

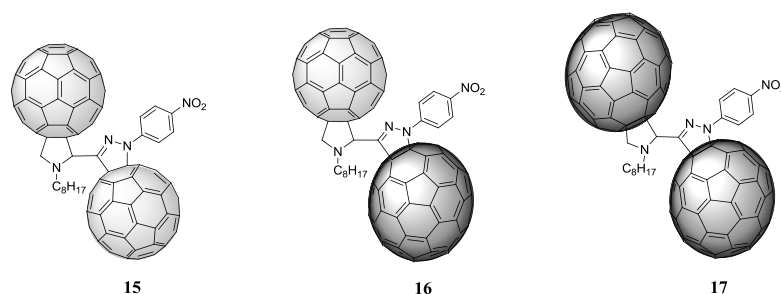


Figura 15. Dímeros de fullereno unidos por espaciador 2-pirazolino-pirrolidino. [60]Homodímero **15**, [60]/[70]heterodímero **16** y [70]homodímero **17**.

El estudio de las propiedades de reducción de estos compuestos reveló la existencia de dos grupos de ondas distintos, debido a los dos fragmentos diferentes que conforman la estructura de la molécula. Además, se observa una onda de reducción adicional correspondiente al fragmento de *p*-nitrofenilo. (Figura 16, Tabla 1).

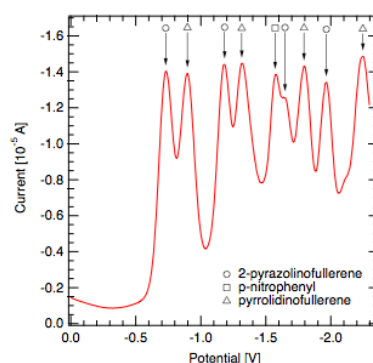


Figura 16. Voltamperograma de reducción de **15** (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; 0.1 M Bu₄NClO₄; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

Comp.	E^1_{red}		E^2_{red}		E^3_{red}		E^4_{red}	
15	-0.72	-0.90	-1.17	-1.32	-1.57	-1.80	-1.96	-2.22
16	-0.73	-0.90	-1.16	-1.31	-1.61	-1.80	-2.24	
17	-0.72	-0.87	-1.14	-1.30	-1.55	-1.77	-2.07	-2.23
C₆₀	-0.78		-1.19		-1.66		-2.11	
C₇₀	-0.77		-1.15		-1.56		-1.97	

Tabla 1. Valores de los potenciales de reducción de los compuestos **15**, **16**, **17** y de los fullerenos C₆₀ y C₇₀ (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; 0.1 M Bu₄NClO₄; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

Estudios complementarios de sus propiedades confirmaron la capacidad de estos dímeros de fullereno de actuar como compuestos electroaceptores, pudiendo participar en procesos de transferencia electrónica fotoinducida en presencia de un dador de electrones. Por ello, adicionalmente, se llevaron a cabo estudios preliminares mediante la preparación de dispositivos fotovoltaicos de heterounión masiva (BHJ), utilizando cada uno de estos dímeros como compuesto aceptor y el polímero P3HT (poli-3-hexiltiofeno) como compuesto dador, mostrando valores de eficiencias de conversión de la energía lumínica en torno al 1 %.⁴⁸

2.2.4 CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS

El interés por el uso de las energías renovables ha ido estrechamente ligado a la percepción del riesgo en la utilización de combustibles fósiles. La posibilidad de agotamiento de dichos recursos junto a los efectos perjudiciales de su uso masivo, tales como un aumento de polución y emisión de CO₂, condujo a potenciar el aprovechamiento de las energías renovables. A pesar de ello, la obtención de energía a partir de fuentes limpias como la energía solar, representa sólo una mínima parte de la energía total consumida. La energía que recibe la Tierra del sol se calcula en ~ 120.000 TW (5 % ultravioleta, 43 % visible, 52 % infrarroja), que excede el consumo mundial anual en varios miles de veces; por lo que el aprovechamiento de esta supone uno de los mayores retos que existen actualmente.

Desde la preparación del primer dispositivo fotovoltaico basado en silicio preparado por Chapin et al.⁶⁴ en 1954 con una eficiencia del 6%, diferentes materiales (inorgánicos, orgánicos, moleculares, poliméricos, híbridos, puntos cuánticos, etc...) han sido utilizados para transformar la energía solar en energía química o eléctrica. Entre ellos, los materiales orgánicos son muy prometedores y presentan ventajas tales como su procesado directamente de la disolución, así como la preparación de dispositivos más ligeros, baratos y flexibles.

El fullereno C₆₀ y sus derivados, especialmente el denominado PCBM (Figura 20), han contribuido decisivamente al desarrollo de las células

[64] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.

todo-orgánicas debido a su carácter aceptor de electrones y a su baja energía de reorganización.

Aunque algunos de los derivados de fullereno preparados hasta ahora han mostrado una buena función en la formación de dispositivos fotovoltaicos, la síntesis de nuevos fullerenos con mejor absorción en el visible y valores del LUMO más altos es, actualmente, un reto para todos aquellos químicos implicados en el estudio de células fotovoltaicas basadas en los fullerenos.

2.2.4.1 Fundamento del proceso fotovoltaico

La conversión de energía solar en eléctrica tiene lugar por un mecanismo comúnmente aceptado que consiste en 4 etapas: 1) absorción de luz, 2) formación de los excitones, 3) transferencia electrónica y 4) transporte de las cargas.⁶⁵

La estructura más sencilla para una célula solar orgánica consiste en un dispositivo tipo sándwich en el que la fase activa está formada por una capa de material o mezcla de materiales orgánicos (Figura 17). Esta capa está situada entre dos electrodos con diferente función de trabajo (potencial redox), generalmente óxido de indio y estaño (ITO) y un metal como aluminio, calcio o magnesio, que actúan como ánodo y cátodo, respectivamente. Al irradiar con luz la fase orgánica activa, un fragmento de la molécula (si la fase activa está compuesta sólo por un material), o uno de los componentes (si la fase está formada por una mezcla de moléculas dadoras y aceptoras) pasa a un estado excitado. La desactivación de este estado excitado mediante un proceso de ET entre los fragmentos D y A da lugar a un estado con separación de cargas. Éstas migran a los correspondientes electrodos de signo contrario debido al campo eléctrico que se genera como consecuencia de la diferencia entre las funciones de trabajo de dichos electrodos. Y es este movimiento de cargas, el que finalmente genera la corriente eléctrica.

[65] a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789; b) S. Günes, H. Neugebauer and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324; c) B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58.

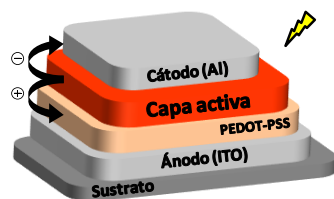


Figura 17. Estructura tipo sándwich de una célula solar orgánica.

2.2.4.2 Parámetros de las células solares

Para comparar las prestaciones de dos células solares distintas, hay que definir unas condiciones estándar para las medidas. Un factor muy importante es el tipo de luz con que se irradia al dispositivo. Se suelen utilizar dos tipos de irradiaciones, luz monocromática y luz AM 1.5 (luz policromática relacionada directamente con el espectro solar).

Como ocurre con otros dispositivos optoelectrónicos, las prestaciones de una célula solar se extraen a partir de curvas intensidad de corriente-potencial (J-V), tanto en la oscuridad como bajo irradiación (Figura 18).

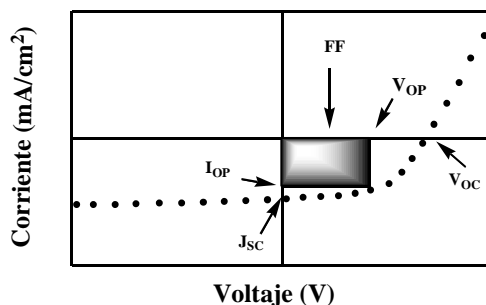


Figura 18. Modelo de representación lineal de una curva J-V. La corriente en la oscuridad es obtenida variando el potencial sin iluminación. Bajo iluminación, la fotocorriente generada se sitúa por encima de la corriente obtenida en la oscuridad.

La eficiencia de conversión de energía solar en energía eléctrica de un dispositivo fotovoltaico η , se calcular con la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc}}{P_{in}} \times FF \times m$$

donde:

- Voc o potencial de circuito abierto se define como el voltaje al cual la intensidad de corriente es cero. En este punto la potencia generada es cero, $J=0$;
- Jsc o corriente de cortocircuito se obtiene cuando el potencial es cero y los electrodos están conectados. Se mide por cada cm^2 de área del dispositivo. En este punto tampoco se produce electricidad al ser $V=0$;
- Pin es la potencia de la radiación incidente por cm^2 ;
- m es un factor que corrige la desviación espectral del simulador solar;
- FF o factor de llenado (fill factor) se define como:

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

donde P_{\max} es el valor de máxima potencia, el cual se obtiene cuando el producto $J \times V$ es máximo.

El potencial de circuito abierto depende principalmente de la diferencia entre los niveles energéticos del dador y aceptor (HOMO del dador y LUMO del aceptor).⁶⁶ Por tanto, al aumentar la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO, se mejora el valor de Voc. La corriente de cortocircuito se determina por la cantidad de luz del sol absorbida y por la eficiencia cuántica interna. Depende fundamentalmente de la longitud de onda de absorción y de la movilidad de las cargas generadas.

Por último, un parámetro muy importante es la eficiencia cuántica externa (EQE), que se define como la cantidad de fotones que son convertidos en electrones expresados en tanto por ciento:

$$EQE = \frac{1240 J_{sc}}{\lambda P_{in}}$$

[66] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispen, L. Sánchez and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374.

2.2.4.3 Tipos de dispositivos:

i) Dispositivos bicapa

Una heterounión se obtiene juntando dos semiconductores diferentes: uno de tipo p y otro de tipo n. Estos dispositivos constan de cuatro capas: una capa p dadora de electrones, una capa n aceptora de electrones, y los dos electrodos. En esta disposición, sólo una capa muy fina de la interfase es activa, y el resto de la capa dadora y/o aceptora actúa como inútil filtro de absorción de luz. Una solución para este problema ha sido encontrada en la aproximación llamada de heterounión masiva.

ii) Dispositivos de heterounión masiva

La ventaja principal de la heterounión masiva frente a la bicapa normal es el enorme incremento de la superficie de contacto entre el dador y el aceptor, al estar ambas especies interdigitadas en la mezcla. De esta manera, se consigue aumentar el número de excitones que alcanzan la interfase (normalmente el recorrido del excitón antes de su desactivación se calcula en unos 10-20 nm), dando lugar a huecos y electrones separados.

Las unidades semiconductoras (D y A) deberían formar redes interpenetradas de dominios, y gracias a la presencia de caminos continuos, uno para electrones y otro para los huecos, los excitones generados se separan en cargas que viajan hasta los respectivos electrodos del dispositivo (Figura 19).

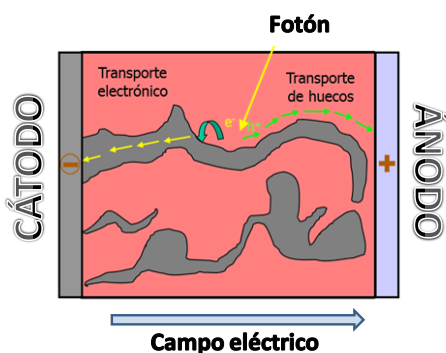


Figura 19. Esquema del funcionamiento de un dispositivo de heterounión masiva.

2.2.4.4 Dispositivos de heterounión masiva (BHJ) basados en fullereno

El campo de las células solares basadas en el binomio polímero/fullereno comenzó a principios de los años noventa por los grupos del Premio Nobel Alan Heeger y Fred Wudl,⁶⁷ cuando se observó una transferencia electrónica fotoinducida desde un polímero conjugado semiconductor derivado de poli-*p*-fenilenvinileno (PPV) al C₆₀. Los primeros resultados publicados para dispositivos bicapa polímero/fullereno fueron de tan sólo 0.2% de eficiencia de conversión,⁶⁸ ya que sólo una superficie muy limitada de la interfase podía producir generación de cargas de modo eficiente.

En 1994 se describe por primera vez una célula solar en la que se utiliza C₆₀ como material tipo n-, junto al polímero poli[2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenil vinileno] (MEH-PPV) como material tipo p.⁶⁹ Sin embargo, la presencia de fullereno C₆₀, poco soluble en la matriz polimérica, origina una separación de fases (polímero y fullereno) que conduce a una pérdida de eficiencia del dispositivo.

Para solucionar este problema, en 1995 se empezaron a utilizar derivados de C₆₀ más apropiados, tales como el PCBM.⁷⁰ Este, junto con el MEH-PPV, dio mejores resultados que en el caso mencionado anteriormente con C₆₀, llegándose a eficiencias de conversión del 1 %.^{65a}

A partir de aquí, se han llevado a cabo numerosas modificaciones tanto químicas como físicas, para intentar mejorar los valores de eficacia de conversión de este tipo de dispositivos. En este sentido, el desarrollo ha ido dirigido hacia el aumento de la absorción de luz solar por parte del sistema, una mejora de los procesos de ET para llegar a estados CS con tiempos de vida más largos y el estudio de la morfología de la fase activa y la movilidad de las cargas.

Se ha sintetizado una amplia variedad de fullerenos químicamente modificados para mezclar con polímeros semiconductores y preparar

[67] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474.

[68] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky and F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 585.

[69] G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 3422.

[70] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao and C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 532.

dispositivos fotovoltaicos. Estos derivados de fullerenos fueron unidos covalentemente a diferentes especies químicas tales como aceptores,⁷¹ dadores,⁷² oligómeros π -conjugados,^{44c,73} dendrímeros,⁷⁴ o formando dímeros como se vio anteriormente, entre otros. En general, las mezclas condujeron a dispositivos con bajas eficiencias de conversión de energía.⁷⁵ Siendo la mejor combinación encontrada polímero/fullereno la de P3HT/PCBM consiguiendo valores del EQE del 75 % y eficiencias de conversión del 5 % (Figura 20).⁷⁶

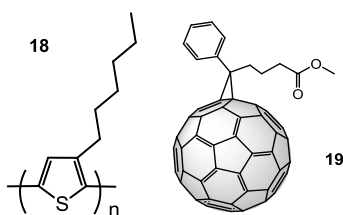


Figura 20. Polímero P3HT (**18**) y PCBM (**19**), derivado de fullereno C_{60} más utilizado en la preparación de dispositivos fotovoltaicos.

Sin embargo, se ha conseguido ir mejorando los dispositivos. Prueba de ello son los resultados obtenidos para la mezcla de un copolímero de bajo gap alternando grupos ditienosililol y tienopirrol-4,6-diona (PDTSTPD), descrito por Chu et al.,⁷⁷ con el derivado fullerénico PC₇₁BM ([6,6]-fenil- C_{71} -butirato de metilo). Los dispositivos preparados en una proporción en peso de 1:2

[71] G. Zerza, M. C. Scharber, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín and V. I. Srdanov, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8315.

[72] N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, B. Illescas and D. M. Guldi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1015.

[73] a) J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, S.-G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armadori, L. Ouali, V. Krasnikov and G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7467; b) D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, C. Brabec and N. S. Sariciftci, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1141; c) C. M. Atienza, G. Fernández, L. Sánchez, N. Martín, I. S. Dantas, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, G. M. A. Rahman and D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2006**, 514.

[74] a) K. Feldrapp, W. Brütting, M. Schworer, M. Brettreich and A. Hirsch, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 156; b) K. Hosomizu, H. Imahori, U. Hahn, J.-F. Nierengarten, A. Listorti, N. Armadori, T. Nemoto and S. Isoda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2777.

[75] J. C. H. M. T. Rispens, *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, D. M. Guldi and N. Martín, Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2002**.

[76] a) P. Schilinsky, C. Waldauf and C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3885; b) F. Padinger, R. S. Rittberger and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85; c) Para una revisión ver: J. L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz and N. Martín, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4853.

[77] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding and Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250.

(PDTSTPD: PC₇₁BM) y clorobenceno como disolvente, mostraron una eficiencia de conversión de energía del 7.3% para un área activa de 1cm². Además, recientemente, el uso de una estructura tipo tándem, en la que el dispositivo está formado por una multicapa activa en donde intervienen dos derivados de fullereno (indeno-C₆₀-bisaducto IC₆₀BA y PC₇₁BM), ha llevado a la consecución de la mayor eficiencia de conversión para un dispositivo fotovoltaico orgánico, 8.6 % (Figura 21).⁷⁸

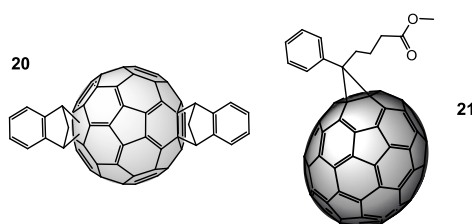


Figura 21. Derivados de fullereno IC₆₀BA (**20**) y PC₇₁BM (**21**), que han llevado a la mayor eficiencia para un dispositivo fotovoltaico orgánico.

2.3 PROCESO DE PET EN SISTEMAS D-A FORMADOS POR FULLERENO

Como se ha comentado anteriormente, la transferencia electrónica fotoinducida es un proceso que tiene lugar en la naturaleza y de gran importancia en la fotosíntesis de las plantas, algas y bacterias. Es importante recordar que para que ocurra este proceso de una manera eficiente es necesaria la existencia de un gradiente electrónico entre sus componentes. Siguiendo este concepto, en la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales se usan fragmentos dadores y aceptores de electrones que presentan distinto comportamiento electroquímico.

Debido a su capacidad aceptora de electrones y su baja energía de reorganización,⁷⁹ los fullerenos han sido y son candidatos ideales para su uso

[78] a) L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li and Y. Yang, *Nat. Photon* **2012**, *6*, 180; b) La mayor eficiencia de conversión certificada para un dispositivo solar orgánico (12%) ha sido obtenida por *Heliotech*, "heliotech.com".

[79] D. M. Guldi, C. Luo, M. Prato, E. Dietel and A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2000**, 373.

como elemento aceptor en la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales D-A.⁸⁰

La estrategia utilizada para preparar sistemas fotosintéticos artificiales D-A, es la de imitar el “salto electrónico” que ocurre en la fotosíntesis de las plantas. En la naturaleza la formación de un eficiente y eficaz estado de separación de cargas, se realiza gracias a la existencia de sistemas electroactivos intermedios que retardan la recombinación de carga al aumentar la distancia entre el dador y el aceptor.

Una aproximación general a seguir, sería aquella que incluye la creación de un gradiente redox entre el dador y el aceptor mediante la inserción adicional de moléculas electroactivas entre ellos. Esta estrategia hace posible que se creen especies en las que el estado de separación de cargas se forme a distancias donde el proceso de transferencia de energía sería el preferido (Figura 22).

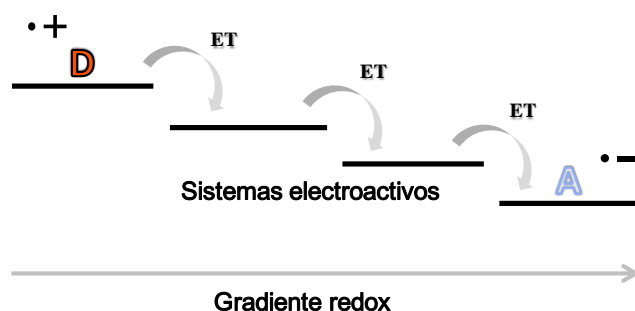


Figura 22. Aproximación general para la formación de sistemas D-A que puedan imitar el “salto electrónico” producido en la fotosíntesis.

En estos sistemas, dependiendo del fragmento que sea fotoexcitado, el fullereno o el fragmento dador, o la disposición de estos en la estructura del sistema, el proceso de ET se realiza mediante transporte de huecos o electrones

[80] a) S. Leach, M. Vervloet, A. Després, E. Bréheret, J. P. Hare, T. John Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor and D. R. M. Walton, *Chem. Phys.* **1992**, *160*, 451; b) S. P. Sibley, S. M. Argentine and A. H. Francis, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 187; c) R. R. Hung and J. J. Grabowski, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6073; d) D. Kim, M. Lee, Y. D. Suh and S. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4429; e) Y. P. Sun, P. Wang and N. B. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6378; f) D. M. Guldi and M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695; g) D. M. Guldi and K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1472; h) D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *J. Photochem. Photobiol. B* **2000**, *58*, 63; i) H. Imahori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 621.

respectivamente. Mediante un transporte a través de huecos, la ET inicial ocurre desde un fragmento dador primario (D_1) al fullereno (A) generando un “hueco” en el D_1 . La presencia de otros dadores (D_n) dispuestos en gradiente redox (gradiente reductor), promueve el transporte de la carga positiva de un fragmento dador al siguiente hasta formar el estado de separación de cargas. En cambio, si el sistema multicomponente está formado por varios fragmentos aceptores (A_n), dispuestos en gradiente electrónico oxidante, la ET ocurre a través del movimiento de electrones (Figura 23). En ambos casos, el estudio fotofísico de estos sistemas mostrará un máximo característico en los espectros de absorción con resolución temporal a ~ 1100 nm, correspondiente a la formación de anión radical $C_{60}^{\bullet-}$ y a ~ 1300 nm cuando sea el anión radical del fullereno C_{70} el que esté involucrado en el proceso. Esta “huella” de absorción permite la identificación de la formación del par radical en los procesos de transferencia electrónica que ocurren en los sistemas D-A fullerénicos.⁸¹

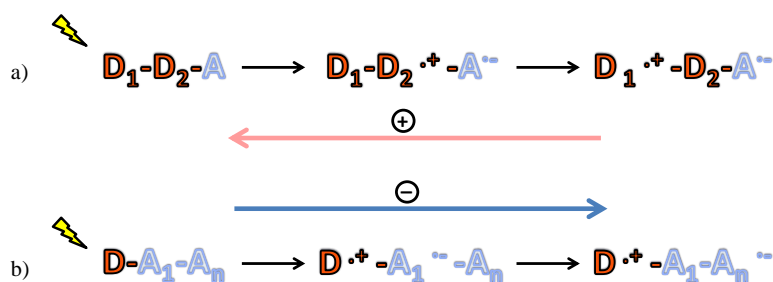


Figura 23. Mecanismo del proceso de transferencia electrónica fotoinducida en sistemas D-A a través de transporte de a) huecos o b) electrones.

Por lo general, la transferencia electrónica fotoinducida en los sistemas D-A puede llevarse a cabo a través del enlace o del espacio dependiendo de la rigidez de la unión entre los fragmentos D y A. Esto pone de manifiesto la importancia del diseño estructural de estos sistemas para conseguir un estado con separación de cargas eficiente. La proximidad estructural del fullereno al grupo dador de electrones que puede adoptar por la flexibilidad del sistema favorecerá que la ET se produzca a través del espacio.

[81] a) T. Kato, T. Kodama, T. Shida, T. Nakagawa, Y. Matsui, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Yamauchi and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 180, 446; b) D. M. Guldi, H. Hungerbuhler, E. Janata and K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 84.

2.3.1 COLORANTES COMO FRAGMENTO DADOR EN SISTEMAS D-A

Los colorantes orgánicos son moléculas formadas por uno a varios grupos cromóforos que tienen la capacidad de absorber la luz de manera efectiva. Dentro de este tipo de moléculas existe una gran variedad estructural, que generalmente tienen en común un sistema π -conjugado y/o un metal.

Una de las propiedades más interesantes que presentan los colorantes es su fuerte absorción y emisión en el espectro visible. En particular, los que presentan su absorción-emisión en el IR-cercano (700-1200 nm) han sido estudiados en los últimos años para multitud de aplicaciones; como por ejemplo en el diseño de sondas biológicas,⁸² en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades ópticas no lineales,⁸³ o en fotovoltaica.⁸⁴ En este contexto, se ha ido desarrollando la química de una gran variedad de colorantes como los borodipirrometanos,⁸⁵ perilenos,⁸⁶ escuarinas,⁸⁴ o sistemas push-pull extendidos,⁸⁷ entre otros.

2.3.1.1 Cianinas

Las cianinas (Cy) forman una familia de colorantes catiónicos en los que una carga positiva está completamente deslocalizada entre dos grupos dadores de electrones. Estos están unidos mediante un esqueleto hidrocarbonado formado por un número impar de átomos de carbono (Figura 24).⁸⁸ Estos

[82] P. P. Ghoroghchian, P. R. Frail, K. Susumu, D. Blessington, A. K. Brannan, F. S. Bates, B. Chance, D. A. Hammer and M. J. Therien, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 2922.

[83] a) L. Beverina, J. Fu, A. Leclercq, E. Zojer, P. Pacher, S. Barlow, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, J.-L. Brédas and S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7282; b) K. Kurotobi, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3944.

[84] J.-H. Yum, P. Walter, S. Huber, D. Rentsch, T. Geiger, F. Nüesch, F. De Angelis, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10320.

[85] K. Umezawa, Y. Nakamura, H. Makino, D. Citterio and K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1550.

[86] a) N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1401; b) M.-J. Lin, B. Fimmel, K. Radacki and F. Würthner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11039; c) R. Gómez, J. L. Segura and N. Martín, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 717.

[87] P.-A. Bouit, C. Villegas, J. L. Delgado, P. M. Viruela, R. Pou-Amérigo, E. Ortí and N. Martín, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 604.

[88] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra and G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973.

compuestos están caracterizados por tener una fuerte capacidad de absorción de luz que puede ser modulada mediante la adición de dobles enlaces al esqueleto hidrocarbonado. A medida que su esqueleto aumenta en longitud, mediante dobles enlaces conjugados, se observa un desplazamiento batocrómico en sus propiedades ópticas, que suele ir acompañado de una disminución de su estabilidad fotoquímica y térmica, factor que limita el rango de aplicación.

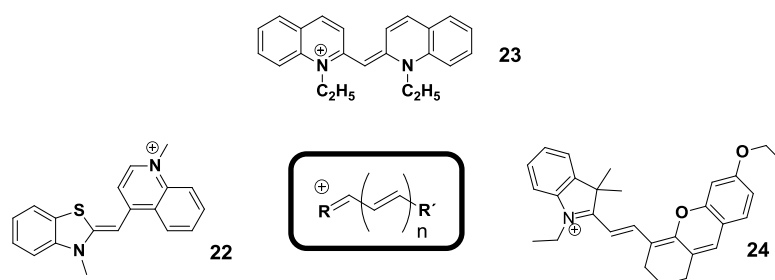


Figura 24. Estructura química general de una cianina, en donde R y R' son grupos dadores de electrones y n es un número impar, referente al número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada. Ejemplos de cianinas (**22**, **23** y **24**).

Además de mostrar una fuerte capacidad de absorción de luz, este tipo de compuestos, tienen la ventaja de poder prepararse en gran escala y utilizando pocos pasos de síntesis. Estos compuestos muestran, en general, una alta solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos, estabilidad térmica y excelentes propiedades en óptica no lineal. Estas características han provocado su uso en diferentes aplicaciones prácticas tales como en ciencia de materiales (formando parte en dispositivos de almacenaje o transporte de energía), o en aplicaciones biomédicas (como liberador de fármacos o en terapia fotodinámica).⁸⁹

[89] a) L. Yuan, W. Lin, S. Zhao, W. Gao, B. Chen, L. He and S. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13510; b) N. I. Shank, H. H. Pham, A. S. Waggoner and B. A. Armitage, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *135*, 242; c) P.-A. Bouit, G. Wetzel, G. Berginc, B. Loiseaux, L. Toupet, P. Feneyrou, Y. Bretonnière, K. Kamada, O. Maury and C. Andraud, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5325; d) P.-A. Bouit, C. Aronica, L. Toupet, B. Le Guennic, C. Andraud and O. Maury, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4328; e) J.-H. Yum, S.-R. Jang, P. Walter, T. Geiger, F. Nuesch, S. Kim, J. Ko, M. Gratzel and M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.* **2007**, 4680.

El concepto de cianina se ha ido extendiendo con la preparación de colorantes análogos de tipo aniónico. Este el caso del compuesto **25**,⁹⁰ (Figura 25) que está formado por dos unidades de tricianofurano (TCF) unidas mediante un esqueleto hidrocarbonado en el que se encuentra deslocalizada una carga negativa (en vez de una carga positiva como ocurre en las cianinas “clásicas”). En el caso de la cianina aniónica **25**, se observa que su máximo de absorción se desplaza a λ más altas. Adicionalmente, los fragmentos de tricianofurano (TCF) presentes en su estructura condicionan sus características redox. Así, se observa que en procesos de oxidación y reducción pueden ceder hasta dos electrones y aceptar uno de manera reversible, formando especies radicales estables.

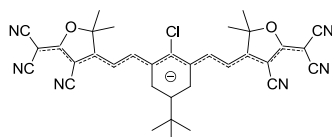


Figura 25. Cianina aniónica **25**.

Debido a la fuerte absorción de las Cy en rangos del espectro solar dónde muchos de los polímeros usados en dispositivos fotovoltaicos no absorben,^{76c} el uso de estas como compuestos dadores, presenta otra posible estrategia para mejorar las eficiencias de conversión de luz. Por ello, en nuestro grupo de trabajo se sintetizó una sal **26** formada por dos cianinas (aniónica y catiónica), que muestra una amplia absorción en el IR-cercano como consecuencia de la suma de las absorciones de las cianinas por separado (Figura 26).⁹¹ Además, el comportamiento redox observado en su voltamperograma cíclico reveló un carácter anfotérico de la sal. Los estudios preliminares fotovoltaicos realizados en dispositivos BHJ usando la sal como compuesto dador y PCBM como compuesto aceptor mostraron una eficiencia de conversión del 0.4 %.

[90] P.-A. Bouit, E. Di Piazza, S. Rigaut, B. Le Guennic, C. Aronica, L. Toupet, C. Andraud and O. Maury, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4159.

[91] P.-A. Bouit, D. Rauh, S. Neugebauer, J. L. Delgado, E. D. Piazza, S. Rigaut, O. Maury, C. Andraud, V. Dyakonov and N. Martín, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4806.

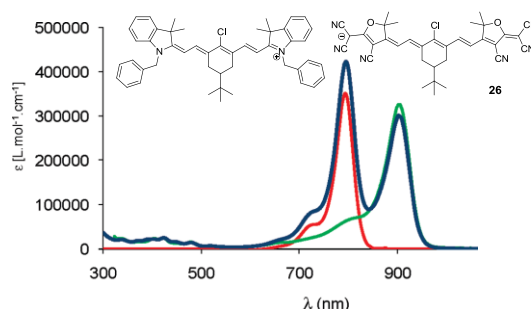


Figura 26. Espectro de absorción de la sal **26** (azul), como suma de los espectro de la cianina catiónica (rojo) y aniónica (verde) realizado en DCM a temperatura ambiente.

2.3.1.2 Porphirinas

Las porfirinas representan una gran familia de colorantes que ha sido ampliamente estudiada debido a su presencia en la naturaleza formando parte de la hemoglobina o de la clorofila de las plantas (Figura 27).⁹² El desarrollo de esta familia de moléculas ha dado lugar a una larga variedad aplicaciones en diversas áreas de investigación como en la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales,^{3c,93} optoelectrónica molecular,⁹⁴ sensores biológicos⁹⁵ y en terapia fotodinámica.⁹⁶ En la mayoría de estas aplicaciones están involucrados procesos de PET y transferencia de energía. Por lo tanto, gran parte de los esfuerzos se han ido centrando en el desarrollo de sistemas tanto covalentes como supramoleculares para el estudio de estos procesos tan importantes.

[92] a) L. R. Milgrom, *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, Oxford, **1997**; b) *The Porphyrin Handbook: Synthesis and Organic Chemistry, Vol. I*, Academic Press, San Diego, **2000**.

[93] T. Umeyama and H. Imahori, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *117*, 3195.

[94] T. Hayashi and H. Ogoshi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 355.

[95] N. P. Kamat, Z. Liao, L. E. Moses, J. Rawson, M. J. Therien, I. J. Dmochowski and D. A. Hammer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 13984.

[96] J. F. Lovell, M. W. Chan, Q. Qi, J. Chen and G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18580.

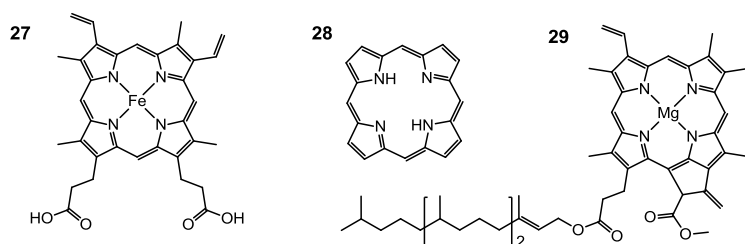


Figura 27. Estructura general de una porfirina (**28**) y sus análogos naturales (**27**: grupo hemo de la hemoglobina y **29**: clorofila).

Las porfirinas presentan una estructura hidrocarbonada π -conjugada formada por cuatro anillos de tipo pirrol unidos covalentemente por sus posiciones 2,5 teniendo 18 electrones π deslocalizados por toda su estructura. Un átomo de carbono, llamado carbono meso, es el encargado de conectar los pirroles entre sí para formar el macrociclo, y a su vez permite que la conjugación esté extendida a lo largo de toda la molécula. Además, los átomos de N de los anillos de pirrol pueden formar enlaces de coordinación con metales como Zn, Cu o Mg entre otros, quedando en el interior del macrociclo, siendo este un proceso fácil y totalmente reversible.

La síntesis de porfirinas por lo general presenta bajos rendimientos debido a la posibilidad de formación de varios isómeros estructurales. La preparación de porfirinas simétricamente sustituidas se suele llevar a cabo mediante ciclotetramerización de los precursores ya funcionalizados. La preparación de estas asimétricamente en posición *meso*, para formar sistemas tipo A_3B , A_2B_2 o $ABAB$ conlleva procesos más complicados y tediosos que para las simétricas, transcurren con rendimientos finales más bajos (Figura 28).

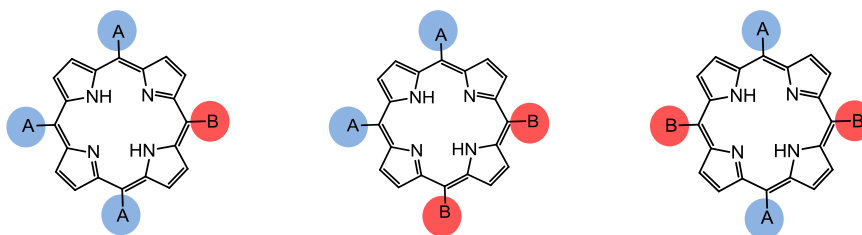


Figura 28. Sustitución asimétrica de porfirinas en la posición *meso*.

Generalmente, las porfirinas son compuestos bastante estables tanto térmica como químicamente. Son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, pudiendo aumentar su solubilidad en gran medida gracias a la

introducción de grupos alquílicos en su estructura. Presentan una gran versatilidad química, existiendo la posibilidad de funcionalización tanto a través de los anillos de pirrol, ya sea mediante grupos funcionales o extendiendo su aromaticidad (porfirinas extendidas), como por los átomos de C que los unen.

Una de las propiedades que más caracterizan a esta familia de compuestos es la gran capacidad que poseen para absorber luz. Sus propiedades ópticas muestran que este tipo de derivados absorben eficazmente en el UV-Vis con coeficientes de extinción elevados. Sus espectros de absorción están caracterizados por dos tipos de bandas de absorción: la banda Soret que aparece a 400-450 nm con coeficientes de extinción superiores a 200000, y las bandas Q que pueden aparecer entre 450 y 750 nm y son de más baja intensidad. Estas bandas pueden sufrir variaciones dependiendo del tipo de porfirina. La naturaleza y/o estado de oxidación del átomo central así como la extensión de la estructura aromática puede modular las propiedades espectrales (Figura 29).

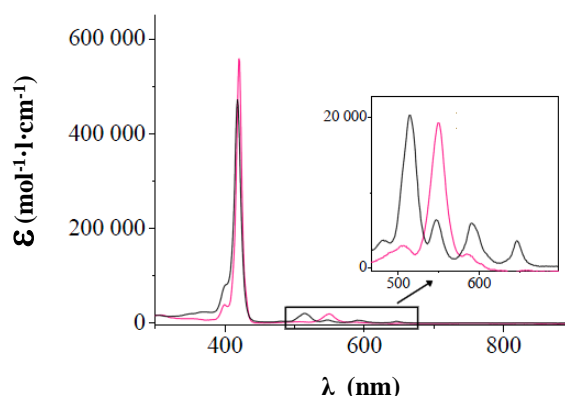


Figura 29. Espectro de absorción UV-Vis de una porfirina de base libre H₂P (negro) y una ZnP (en rosa) realizado en DCM a temperatura ambiente.

Por último, es importante indicar la capacidad que muestran las porfirinas para participar en procesos redox, pudiendo sufrir procesos de oxidación reversibles, que unido a la capacidad de absorción de luz y a la versatilidad de los grupos funcionales que se pueden introducir en su estructura, hacen de las porfirinas y sus derivados candidatos ideales para ser utilizados como fragmento electrodonador en la síntesis de sistemas D-A.

2.3.1.3 Ftalocianinas

Las ftalocianinas (Pc) constituyen una familia análoga sintética a las porfirinas. Son macrociclos aromáticos planos constituidos por cuatro unidades de isoindol unidas por sus posiciones 1,3 a través de átomos de nitrógeno. Están formadas por 42 electrones π que se extienden entre 32 átomos de carbono y 8 de nitrógeno (Figura 30).⁹⁷ Debido al color azul intenso que las caracteriza,⁹⁸ las primeras aplicaciones de las Pc y sus derivados fueron destinadas al uso de estas como colorantes y tintes, con un posterior desarrollo en el campo de ciencias de los materiales moleculares. De este modo, se conocen aplicaciones tales como en el campo de óptica no lineal⁹⁹ o fotovoltaica,¹⁰⁰ entre otros.



Figura 30. Estructura general de las ftalocianinas (30) y Pc en polvo mostrando el color azul intenso que las caracteriza.

Entre sus propiedades se puede destacar su estabilidad térmica y química, y su resistencia a la acción de ácidos no oxidantes y bases, además de una baja solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos. Su síntesis es similar a la seguida para las porfirinas (reacciones de ciclótetramerización de los precursores) y, al igual que ellas, presentan una gran versatilidad química, pudiéndose sustituir los átomos de hidrógeno de la cavidad central por muchos de los elementos que se encuentran en la tabla periódica. Además, se pueden

[97] a) H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein and M. Hanack, in *Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands II*, Vol. 74 (Ed.: Buchler), Springer Berlin Heidelberg, **1991**, 41; b) F. H. Moser and A. L. Thomas, *The Phthalocyanines*, Vol. 1 y 2, C. R. C., Boca Ratón, Florida, **1983**; c) N. Kobayashi, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, 4, 345; d) G. de la Torre, C. G. Claessens and T. Torres, *Chem. Commun.* **2007**, 2000.

[98] R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016.

[99] G. Y. Yang, M. Hanack, Y. W. Lee, D. Dini and J. F. Pan, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 875.

[100] J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel and T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8358.

producir variaciones en otras partes de su estructura,¹⁰¹ dando lugar a una serie de derivados análogos a esta, ya sea expandiendo su anillo central como es el caso de las superftalocianinas (SupPc) o contrayéndolo como, por ejemplo, las subftalocianinas (SubPc) (Figura 31).

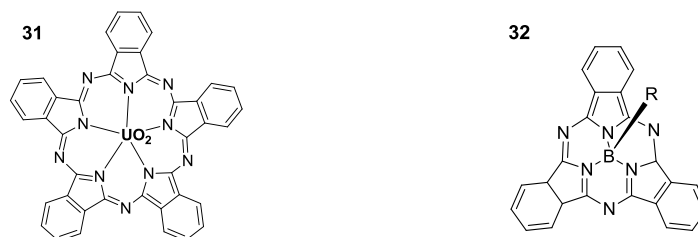


Figura 31. Estructura química de dos de los derivados formados a partir de ftalocianinas mediante expansión (**31**) y contracción del anillo central (**32**).

Las Pc muestran una gran capacidad de absorción de luz en el UV-Vis e IR-cercano con coeficientes de extinción elevados. Sus espectros de absorción están caracterizados por dos tipos de bandas de absorción, la banda Soret que aparece a ~350 nm, y las bandas Q ~670 nm que pueden sufrir variaciones dependiendo del tipo de Pc.^{97b,102}

Un derivado muy interesante perteneciente a la familia de las Pc son las llamadas subftalocianinas¹⁰³ (SubPc) formadas por tres anillos de isoindol unidos mediante enlaces covalentes boro-nitrógeno (Figura 31, compuesto **32**). Están caracterizadas por encerrar en su anillo aromático 14 electrones π , produciendo cierta tensión en la molécula adoptando una forma no planar. Las SubPc se pueden modificar químicamente además de por las posiciones periféricas y de los anillos centrales como las Pc, por la posición axial al átomo de boro.¹⁰⁴ Debido a la limitación que crea la única posibilidad del uso de

[101] a) S. V. Kudrevich and J. E. van Lier, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 156, 163; b) N. Kobayashi, H. Miwa and V. N. Nemykin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8007; c) T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2834; d) N. Kobayashi, S. Nakajima, H. Ogata and T. Fukuda, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6294; e) N. Kobayashi, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 453.

[102] E. Orti, M. C. Piqueras, R. Crespo and J. L. Bredas, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 110.

[103] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez and T. Torres, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 835.

[104] a) E. Tsurumaki, Y. Inokuma, S. Easwaramoorthi, J. M. Lim, D. Kim and A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 237; b) S. Hayashi, Y. Inokuma, S. Easwaramoorthi, K. S. Kim, D. Kim and A. Osuka, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 331; c) N. Shibata, B. Das, E. Tokunaga, M. Shiro and N. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7554.

reactivos de boro¹⁰⁵ para la síntesis de SubPc, el estudio de la reactividad en la posición axial ha sido la que más se ha desarrollado. Adicionalmente, la variación del átomo de la posición axial ofrece la ventaja de no perturbar la estructura química del anillo central, manteniendo así sus propiedades electrónicas, ofreciendo un camino más sencillo de funcionalización que el periférico o la expansión de los anillos.

Se ha demostrado que las ftalocianinas, además de su gran absorción en el espectro de UV-vis con altos coeficientes de absorción, pueden participar al igual que sus análogas las porfirinas, como unidades electroactivas en sistemas D-A en procesos de transferencia electrónica fotoinducida.¹⁰⁶ El estudio de sus propiedades electroquímicas muestra la capacidad de este tipo de moléculas para actuar como fragmentos electrodadores o aceptores, cediendo o aceptando un electrón cuando son irradiadas con luz. Por ello, esta familia de moléculas ha sido ampliamente utilizada en la preparación de sistemas D-A fullerénicos actuando como fragmento dador de electrones.¹⁰⁷

2.3.2 SISTEMAS D-A

El diseño de sistemas que puedan imitar los pasos de la fotosíntesis natural, como la captura eficiente de luz y la formación de un estado CS lo suficientemente largo para transferir la energía necesaria para las reacciones de oxidación y reducción ($\tau \sim 1\text{s}$), ha sido tema de muchas investigaciones. Imitar este complejo mecanismo requiere del diseño y síntesis de modelos artificiales con los componentes necesarios y ensamblarlos de una manera específica para que puedan realizar el trabajo molecular.^{80f,108}

Por ello, los esfuerzos han sido dirigidos al diseño y síntesis de sistemas D-A que cumplan tres premisas importantes para llevar a cabo el trabajo

[105] a) M. Geyer, F. Plenzig, J. Rauschnabel, M. Hanack, B. del Rey, A. Sastre and T. Torres, *Synthesis* **1996**, 1996, 1139; b) M. Hanack and M. Geyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2253.

[106] M. E. El-Khouly, O. Ito, P. M. Smith and F. D'Souza, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2004**, 5, 79.

[107] G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince and T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2453.

[108] a) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell and N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, 374, 517; b) A. Harriman and J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 41; c) P. Jordan, P. Fromme, H. T. Witt, O. Klukas, W. Saenger and N. Krausz, *Nature* **2001**, 411, 909.

fotosintético de una manera eficiente y eficaz: 1) la capacidad del sistema para absorber la luz del sol en un amplio rango y de manera efectiva como lo hacen los pigmentos naturales; 2) la elección del espaciador utilizado que permita el proceso de transferencia electrónica fotoinducida (paso básico para conseguir un estado con separación de cargas) y 3) la introducción de componentes en el sistema produciendo un mecanismo en “cascada” con saltos electrónicos consecutivos, que permitan aumentar el tiempo de vida del estado de separación de cargas formado.

En este sentido, aprovechando las propiedades que muestran los colorantes orgánicos de absorción de luz y su capacidad de participar en procesos redox, son candidatos ideales como componente dador para formar parte en estos sistemas. Por otra parte, como fragmento aceptor, una de las moléculas más utilizadas ha sido el fullereno (C_{60} y C_{70}), debido a su capacidad aceptora de electrones junto con su baja energía de reorganización que retarda el proceso de recombinación electrónica.¹²

2.3.2.1 Díadas

Se ha sintetizado una gran variedad de sistemas D-A más sencillos, los formados por dos componentes (díadas), para el estudio de los procesos fotodinámicos que intervienen en los procesos de ET básicos de la fotosíntesis. En general, se observa que en la mayoría de los casos, los procesos de PET para llegar al estado con separación de cargas, están en competencia directa con la recombinación de las cargas para volver al estado fundamental (BET). Además, los tiempos de vida del estado CS en dichos sistemas suelen ser menores de 1 μ s, debido a la rápida recombinación de sus cargas para llegar al estado fundamental.

Sin duda, el cromóforo más utilizado en la preparación de sistemas D-A basados en fullereno ha sido la porfirina, análogo sintético de los pigmentos clorofílicos naturales. Además de captar la luz de una manera efectiva, se ha demostrado que participa activamente en los procesos PET, formando rápidamente el estado CS y retardando el proceso de recombinación de cargas. Dada la gran versatilidad química de esta familia de compuestos que facilita la funcionalización de la estructura de diferentes maneras, se han preparado

sistemas D-A fullerénicos unidos a través de una gran variedad de espaciadores.¹⁰⁹

Un ejemplo de ello, es el descrito por Fazio et al.¹¹⁰ en 2008 en donde son sintetizadas las primeras díadas porfirina-fullereno unidas covalentemente mediante un espaciador triazol. La síntesis de estas moléculas se lleva a cabo mediante reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre un alquino terminal y una azida catalizadas por cobre generando el triazol. Esta reacción es la llamada reacción de Huisgen,¹¹¹ que posteriormente se ha ido desarrollando hasta generar los distintos procedimientos sintéticos generales entre un alquino terminal y una azida catalizados por cobre, y que actualmente se conocen como “click chemistry”.¹¹² Una vez preparado el triazol, el fullereno se une mediante una reacción de Prato, formando así las díadas **33**, **34**, **35** y **36** (Figura 32). El estudio fotofísico llevado a cabo sobre estos sistemas, revela que el puente triazol representa un buen espaciador para conseguir una rápida ET entre el fragmento porfirina D (ZnP) y el fullereno A (C₆₀). Al irradiar las díadas con una longitud de onda de 355 nm, en todas ellas se observa la rápida formación de un estado CS, a partir del estado excitado singlete de la ZnP con tiempos de vida entre 450 y 850 ns, dependiendo tanto del disolvente como de la disposición estructural del triazol en relación a los dos fragmentos. El mejor resultado obtenido fue el de la díada **33**, en donde la ZnP está unida al N del triazol, y el C₆₀ en posición *para* al anillo de benceno ($\tau \sim 646$ ns en benzonitrilo).¹¹³

[109] a) D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, C. Stanisky, R. J. Cross, M. Niemi, N. V. Tkachenko and H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15973; b) A. Ciammaichella, P. O. Dral, T. Clark, P. Tagliatesta, M. Sekita and D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14008; c) K. Tamaki, H. Imahori, Y. Sakata, Y. Nishimura and I. Yamazaki, *Chem. Commun.* **1999**, 625; d) G. Kodis, P. A. Liddell, L. de la Garza, A. L. Moore, T. A. Moore and D. Gust, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2100; e) S.-H. Lee, A. G. Larsen, K. Ohkubo, Z.-L. Cai, J. R. Reimers, S. Fukuzumi and M. J. Crossley, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 257; f) J. Santos, B. M. Illescas, M. Wielopolski, A. M. G. Silva, A. C. Tomé, D. M. Guldi and N. Martín, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11404; g) A. Molina-Ontoria, M. Wielopolski, J. Gebhardt, A. Gouloumis, T. Clark, D. M. Guldi and N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2370.

[110] M. A. Fazio, O. P. Lee and D. I. Schuster, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4979.

[111] a) R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, **1984**; b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin and K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.

[112] a) K. V. Gothelf and K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863; b) F. Amblard, J. H. Cho and R. F. Schinazi, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4207.

[113] G. de Miguel, M. Wielopolski, D. I. Schuster, M. A. Fazio, O. P. Lee, C. K. Haley, A. L. Ortiz, L. Echegoyen, T. Clark and D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13036.

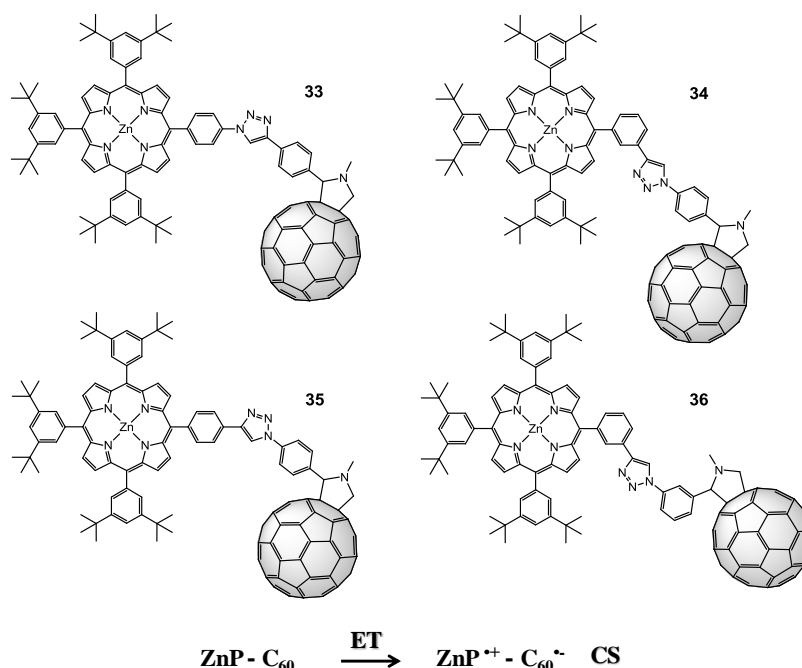


Figura 32. Estructura química de las díadas **33**, **34**, **35** y **36**, y estado de separación de cargas que forman en procesos de PET.

Como estrategia de mejora de los tiempos de vida del estado CS en los sistemas D-A, un aspecto importante es la capacidad del cromóforo para deslocalizar la carga por su estructura. Esto se ve reflejado en el estudio comparativo de los tiempos de vida en el estado CS de las díadas **37** y **38**.^{72,114} Mientras que **37**, que está formada por tetratíafulvaleno (TTF) como fragmento D y una [60]fulleropirrolidina como A, tiene un tiempo de vida en el estado CS de 2 ns, en **38** al aumentar la conjugación del dador mediante un tetratíafulvaleno π -extendido (exTTF) manteniendo el mismo fragmento A, presenta un $\tau \sim 180$ ns. Esto pone de manifiesto que al extender la conjugación en el colorante, el estado CS es más estable gracias a la mejor deslocalización de la carga por la estructura. Además, comparando estas díadas con otras en donde la funcionalización del fullereno y su unión con exTTF es distinta (ya sea por la parte del anillo del ditiol (**39**) o por un anillo de benceno (**40**), se observa

[114] S. González, N. Martín, A. Swartz and D. M. Guldi, *Org. Lett.* **2003**, 5, 557.

que los valores de τ son muy similares, no pareciendo tener gran impacto estos cambios en el proceso (Figura 33).

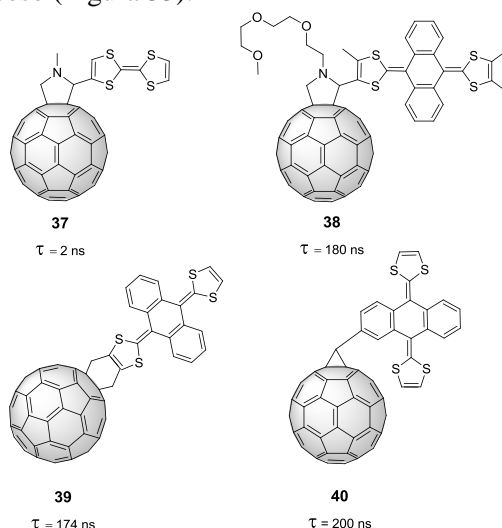


Figura 33. Díadas **37**, **38**, **39**, **40** y tiempos de vida del estado de separación de cargas.

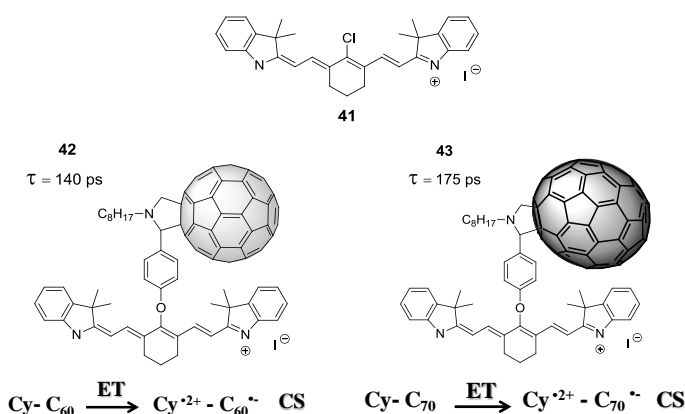
Como ya se ha comentado anteriormente, una de las premisas más importantes para que se pueda realizar la fotosíntesis y sus correspondientes transferencias electrónicas fotoinducidas es la captación de luz de forma eficiente en un amplio rango del espectro solar. Para este fin, se han preparado multitud de sistemas D-A que contienen diferentes cromóforos orgánicos como fragmento dador entre los que se encuentran las cianinas, las porfirinas y las ftalocianinas presentadas anteriormente.

Un ejemplo interesante de estos sistemas son los formados por la cianina **41**^{89c,115} (Esquema 5). La estabilidad de esta molécula se basa en la deslocalización de una carga positiva entre dos grupos amino terminales unidos mediante un esqueleto rígido formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 .¹¹⁶ Debido a su capacidad de deslocalizar la carga de manera eficiente junto a la excepcional absorción que presenta, mostrando un máximo de absorción a 782 nm con un coeficiente de extinción elevado (~ 300000 L·mol⁻¹·cm⁻¹), en nuestro grupo de investigación fue llevado a cabo la síntesis de las díadas D-A

[115] N. Narayanan and G. Patonay, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2391.

[116] R. S. Lepkowitz, O. V. Przhonska, J. M. Hales, J. Fu, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, M. V. Bondar, Y. L. Slominsky and A. D. Kachkovski, *Chem. Phys.* **2004**, 305, 259.

42 y **43**¹¹⁷, formadas por **41** (Cy), como compuesto dador y fullereno (C₆₀ o C₇₀ en cada caso) como compuesto aceptor, mostrando interesantes propiedades optoelectrónicas y fotofísicas (Esquema 5). Este es el primer ejemplo descrito en el cual se llevan a cabo estudios de PET de un sistema D-A formado por una cianina “heptametino” como elemento electroactivo¹¹⁸ unida covalentemente a un fullereno.



Esquema 5. Estructura química de la cianina **41** y de las diadas **42** y **43**, respectivamente.

Los estudios fotofísicos realizados a diferentes longitudes de onda (387 nm y 775 nm dependiendo del fragmento a excitar, fullereno o cianina) en distintos disolventes mostraron un interesante comportamiento en la transferencia electrónica fotoinducida producidas. Cuando las diadas **42** y **43**, son irradiadas, el proceso PET se lleva a cabo a través de los estados excitados singletes tanto de la cianina como del fullereno para formar el estado CS ($[\text{Cy}]^{2+} - \text{C}_{60}^{\bullet-}$ y $[\text{Cy}]^{2+} - \text{C}_{70}^{\bullet-}$ respectivamente), observándose la rara intervención de estados excitados singletes superiores de la cianina (S_2) en la formación de dicho estado CS ($\tau \sim 140$ ps para **42**, y 175 ps para **43** en DCM).

Otro ejemplo llevado a cabo recientemente por los grupos de investigación de Fukuzumi y D'Souza,¹¹⁹ describe la síntesis y el estudio fotofísico de una

[117] P.-A. Bouit, F. Spänig, G. Kuzmanich, E. Krokos, C. Oelsner, M. A. García-Garibay, J. L. Delgado, N. Martín and D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9638.

[118] F. Meng, J. Hua, K. Chen, H. Tian, L. Zuppiroli and F. Nuesch, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 979.

[119] A. N. Amin, M. E. El-Khouly, N. K. Subbaiyan, M. E. Zandler, S. Fukuzumi and F. D'Souza, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 206.

díada (**46**) basada en fullereno (C_{60}) unido covalentemente a un derivado de azadipirrometano (ADP) (Figura 34). El ADP, análogo sintético del borodipirrometano (BODIPY), muestra en su voltamperograma redox dos ondas de oxidación a +0.76 y +0.94 V. Además, presenta propiedades aceptoras de electrones mostrando su primera onda de reducción 250 mV menos negativa en comparación con la primera onda de reducción del fullereno. Es por ello, que inicialmente se podría esperar la formación de dos tipos de CS en los procesos de PET, ya sea por transferencia electrónica desde el ADP al C_{60} ($ADP^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$), o desde el C_{60} al ADP ($ADP^{\bullet-}-C_{60}^{\bullet+}$). Experimentalmente, se observa que al irradiar la díada **46** usando una λ de excitación de 480 nm, el CS formado está provocado por la ET del estado excitado singlete del ADP hacia el C_{60} ($ADP^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$; $\tau \sim 200$ ps en benzonitrilo). Además, el cálculo teórico del estado energético CS $ADP^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$ (~ 2 eV), muestra valores más altos que los mostrados por los estados excitados singletes tanto del ADP (1.91 eV) como del C_{60} (1.75 eV), siendo imposible su formación confirmando así las evidencias experimentales.

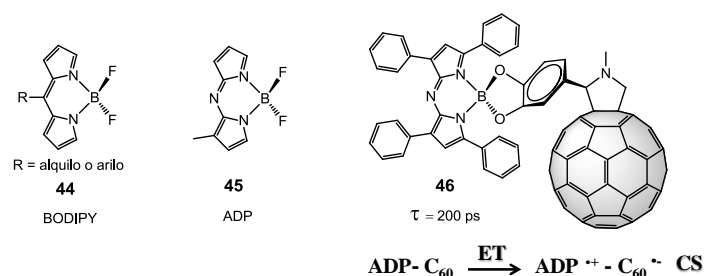


Figura 34. Estructura química del BODIPY (**44**), del ADP (**45**), y de la díada **46**.

Aunque los tiempos de vida del estado CS en díadas suelen ser menores de 1 μ s debido a la rápida recombinación de sus cargas para llegar al estado fundamental, existen ejemplos con tiempos de vida mayores.

Este es el caso de las díadas **47**, **48** y **49** (Figura 35).¹²⁰ La díada **47**, está formada por un derivado de porfirina (ZnP) unida directamente a una unidad de [60]fulleropirrolidina. Cuando esta es irradiada con luz, el proceso de transferencia electrónica se da rápidamente desde el estado excitado singlete de la ZnP al C_{60} , formando el estado CS $ZnP^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$ (230 μ s en PhCN). Este se

[120] a) S. Fukuzumi and T. Kojima, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1427; b) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, H. Imahori, J. Shao, Z. Ou, G. Zheng, Y. Chen, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10676.

desactiva mediante un proceso de recombinación electrónica sin pasar por el estado excitado triplete, debido a que la energía del estado CS (1.26 eV) es más baja que la de los estados excitados tripletes de los dos componentes (1.36-1.45 eV para ZnP y 1.50 eV para el C₆₀). Las díadas **48** y **49** al igual que **47**, están formadas por fragmentos que presentan bajas energías de reorganización, y muestran tiempos de vida del estado CS parecidos (de 330 y 231 μ s respectivamente).¹²¹

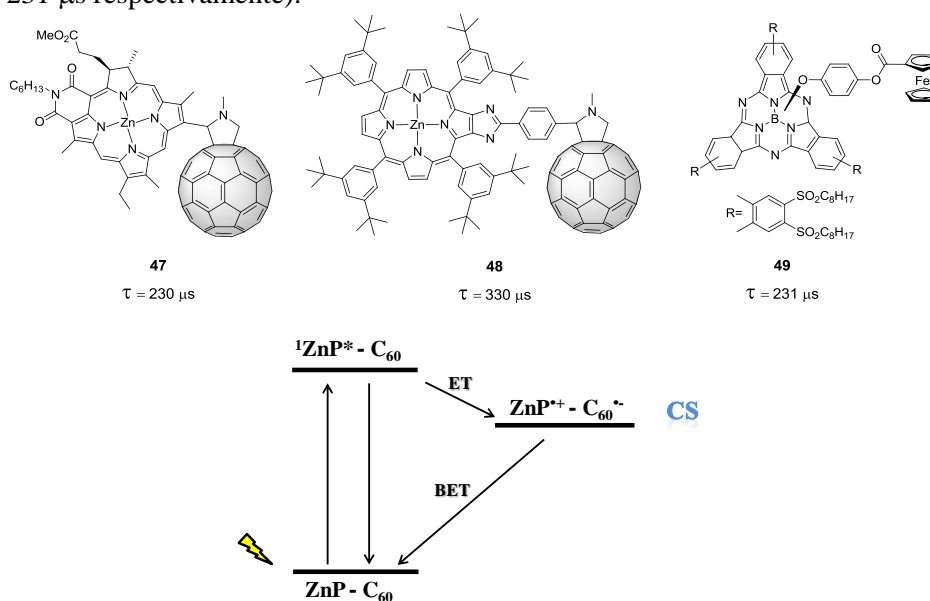


Figura 35. Estructura de las díadas **47**, **48** y **49**. Diagrama de niveles energéticos del PET que muestra la díada **47**.

2.3.2.2 Tríadas y tétradas. Transferencia electrónica en uno o múltiples saltos

Una de las claves para que el proceso de fotosíntesis se lleve a cabo en la naturaleza, es la existencia de una “cascada” o gradiente electrónico en los procesos de transferencia de energía y electrones entre los distintos fragmentos D/A que forman los complejos antena y los centros de reacción. La existencia

[121] a) Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J. A. McDonald, I. M. Blake, M. J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, H. Imahori and S. Fukuzumi, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2719; b) D. González-Rodríguez, T. Torres, M. M. Olmstead, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, C. A. Castellanos and D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10680.

de múltiples transferencias electrónicas consecutivas frente a una sola hace que el par radical formado esté más alejado, retardando el proceso de recombinación de cargas, produciendo así un estado CS más estable y con tiempos de vida más altos.

En este sentido, las investigaciones se han ido dirigiendo hacia la formación de sistemas D-A multicomponente (tríadas y tétradas) como estrategia para mejorar los tiempos de vida de los estados CS formados a partir de procesos de PET.

Uno de los primeros ejemplos de tríada para el estudio de los procesos de transferencia electrónica múltiple fue el llevado a cabo por Lidell et al.¹²² (Figura 36). Esta tríada (**50**) está formada por una unidad de caroteno (C), una porfirina (H₂P) y una [60]fulleropirrolidina. Se observa que cuando el compuesto es irradiado con luz ($\lambda \sim 590$ nm) se producen dos transferencias electrónicas consecutivas para llegar a un estado de separación de cargas final CS₂ (C^{•+}-Pf-C₆₀^{•-}) mediante un mecanismo más complejo que el observado para las díadas.

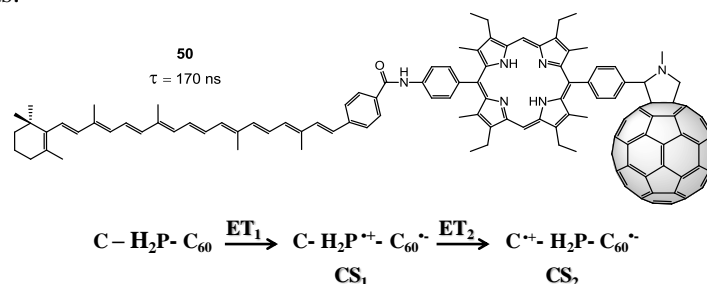


Figura 36. Estructura de la tríada **50**. Esquema de los dos procesos de transferencia electrónica fotoinducida y la correspondiente formación de los estados de separación de carga.

Al irradiar a 590 nm el sistema **50**, se consigue excitar tanto al fragmento de porfirina como al fragmento de fullereno llegando a sendos estados excitados singlete. Ambos se desactivan rápidamente para formar el estado CS₁ (C-H₂P^{•+}-C₆₀^{•-}). En competencia con la desactivación de este estado CS₁ por recombinación de cargas en el estado fundamental, existe un segundo proceso de transferencia electrónica para dar el estado CS₂ (C^{•+}-H₂P-C₆₀^{•-}), con un rendimiento cuántico del 0.14. El estado CS₂ final formado se desactiva

[122] P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore and D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1400.

mediante dos vías: recombinación de cargas para volver al estado fundamental y a través del estado excitado triplete del fragmento de caroteno, con un tiempo de vida de 170 ns (en 2-metiltetrahidrofurano).

Una de los aspectos a considerar al diseñar un sistema multicomponente en cascada, es la distinta capacidad electrodonadora y/o electroaceptora de los fragmentos que lo componen, para que se produzcan varias transferencias electrónicas consecutivas y obtener un estado CS final más estable. Un ejemplo de ello es el de las tríadas D_1D_2A **51** y **52** preparadas en nuestro grupo de investigación.¹²³ Una de ellas está formada por dos exTTFs y [60]fulleropirrolidina, mientras que en la otra la estructura la componen un TTF, un exTTF y [60]fulleropirrolidina. Ambas están unidas por los mismos espaciadores aromáticos diferenciándose solamente en la primera unidad dadora.

Al irradiar ambos sistemas con una longitud de onda de 387 nm, los procesos fotodinámicos producidos son muy diferentes (Figura 37). En el caso de la tríada **51**, los experimentos llevados a cabo mediante espectroscopia de absorción transitoria muestran dos estados CS con sus correspondientes dos procesos de desactivación diferentes, uno de ellos con $\tau \sim 485$ ns y el otro mucho más elevado de $\tau \sim 58$ μ s. Como las especies dadoras son espectroscópicamente indistinguibles, la desactivación de tiempo de vida más corto (485 ns) se asocia al estado CS $\text{exTTF-exTTF}^{\bullet+}\text{-C}_{60}^{\bullet-}$, mientras que la más larga (58 μ s) al $\text{exTTF}^{\bullet+}\text{-exTTF-C}_{60}^{\bullet-}$. En el caso de la tríada **52**, cuando es sometida a irradiación se observa la formación de un único estado CS₂ (τ 5.8 μ s) asociado a la especie $\text{TTF}^{\bullet+}\text{-exTTF-C}_{60}^{\bullet-}$. Este único proceso de desactivación al estado fundamental, es debido a la existencia de una transferencia electrónica desde el estado $\text{TTF-exTTF}^{\bullet+}\text{-C}_{60}^{\bullet-}$ al $\text{TTF}^{\bullet+}\text{-exTTF-C}_{60}^{\bullet-}$ provocado por la distinta capacidad dadora existente entre los fragmentos de TTF y exTTF, produciéndose así un gradiente electroquímico que posibilita una segunda transferencia electrónica.

[123] B. M. Illescas, J. Santos, M. Wielopolski, C. M. Atienza, N. Martín and D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2009**, 5374.

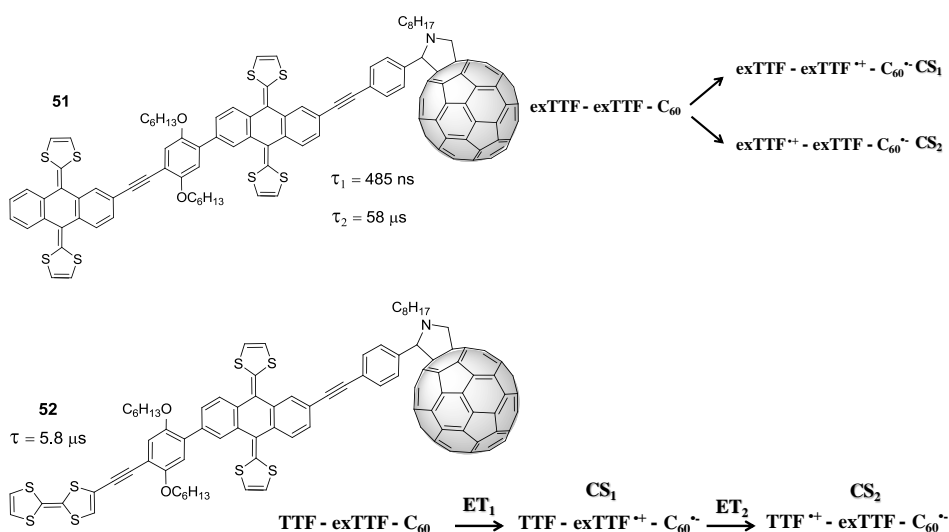


Figura 37. Tríadas **51** y **52**, con la formación de dos estados CS mediante dos transferencias electrónicas independientes o consecutivas.

Un trabajo que muestra la efectividad de la estrategia de los sistemas multicomponentes en cascada, con transferencias electrónicas múltiples frente a los sistemas en los que solo se realiza un salto electrónico (díada), es el llevado a cabo por los grupos de investigación de Imahori y Fukuzumi.^{109c,124} En él se comparan los procesos de PET que se llevan a cabo en distintos sistemas formados por porfirinas unidas covalentemente a fullereno.

El estudio comienza con la díada **53**^{109c} que está formada por una porfirina de Zn (ZnP) unida covalentemente mediante un puente carbamilo a una [60]fulleropirrolidina (C_{60}) (Figura 38). El mecanismo de los procesos PET que tienen lugar cuando la díada es irradiada a 532 nm (Esquema 6) muestra la intervención de todos los estados excitados de sus componentes, tanto los estados singlete como los tripletes de la ZnP y el C_{60} . Todos estos estados excitados se desactivan mediante una transferencia electrónica para formar el estado CS $\text{ZnP}^{\bullet+} - \text{C}_{60}^{\bullet-}$, con rendimientos cuánticos del 0.95 desde el $^1\text{ZnP}^*$, del 0.23 desde el $^1\text{C}_{60}^*$ y valores casi cuantitativos desde los estados tripletes. Así, la eficiencia total calculada de la formación del estado $\text{ZnP}^{\bullet+} - \text{C}_{60}^{\bullet-}$ es del 99 % con valores de vida media de 0.77 μs (en PhCN).

[124] a) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6617; b) H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1425.

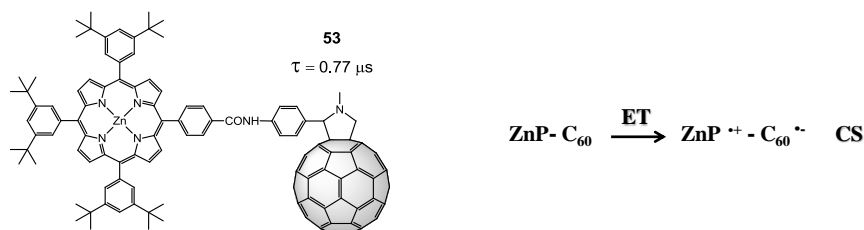
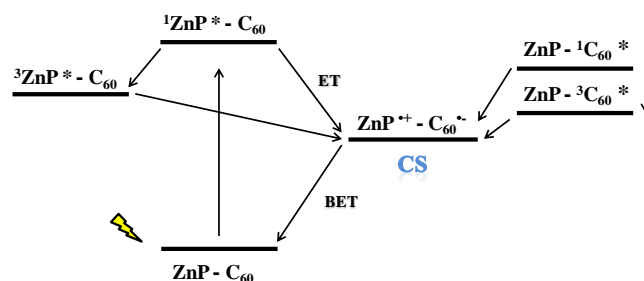


Figura 38. Estructura de la díada **53**, ZnP-C₆₀ y par radical formado en el estado de separación de cargas.



Esquema 6. Diagrama de niveles energéticos del proceso de transferencia electrónica fotoinducida que muestra la díada **53** al ser irradiada a 532 nm.

Basándose en esta díada, se preparó una tríada D₁D₂A^{109c} (**54**) extendiendo la estructura mediante la unión de un nuevo fragmento de porfirina de base libre (H₂P), provocando así un gradiente electroquímico entre los tres componentes (Figura 39). En este caso, al irradiar la tríada a 532 nm, sólo los estados excitados singlete intervienen en la formación del estado CS₁ inicial (ZnP-H₂P⁺⁺-C₆₀^{.-}). Este estado se desactiva mediante una segunda ET para formar el estado CS₂ final (ZnP⁺⁺-H₂P-C₆₀^{.-}), que está en competencia con los procesos de desactivación a través de los estados excitados triplete. Los cálculos realizados muestran que el CS₂ final se forma con un rendimiento cuántico de 0.40, desactivándose al estado fundamental con un valor de 21 μs (Esquema 7).

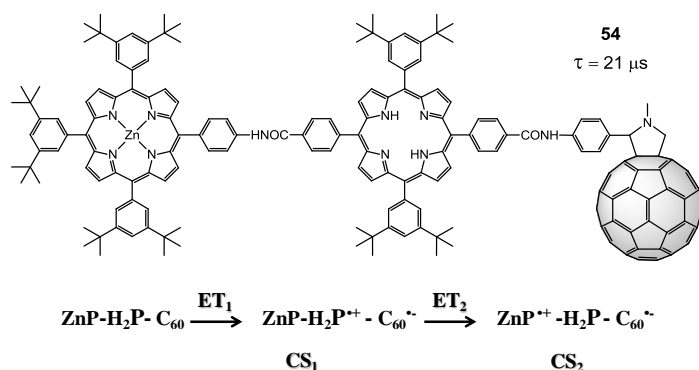
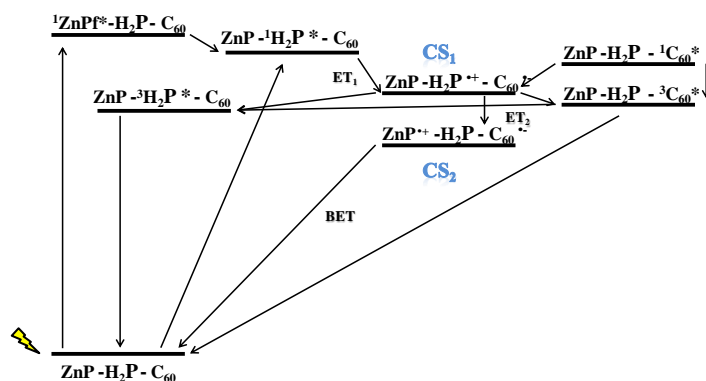


Figura 39. Estructura de la tríada **54**, $\text{ZnP-H}_2\text{P-C}_{60}$ y par radical formado en el estado de separación de cargas CS_1 y CS_2 .



Esquema 7. Diagrama de niveles energéticos del mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida que muestra la tríada **54** al ser irradiada a 532 nm.

Continuando con el estudio, también se ha sintetizado una nueva tétrada $\text{D}_1\text{D}_2\text{D}_3\text{A}^{124a}$ (**55**) basada en la tríada anterior (Figura 40). Para ello, se llevó a cabo la unión de un nuevo fragmento dador, el ferroceno (Fc). La elección de este compuesto en particular, se basa en mantener el gradiente redox en el sistema comportándose el ferroceno como mejor dador de electrones que la porfirina de Zn. El mecanismo de los procesos fotofísicos que da lugar la irradiación de la tétrada a 532 nm es muy similar al producido en la tríada, interviniendo únicamente los estados excitados singlete en la formación del CS_1 inicial $\text{Fc-ZnP-H}_2\text{P}^{+}\text{-C}_{60}^{-}$. Este estado se desactiva mediante una segunda transferencia electrónica (ET_2) a través de la formación de un segundo estado CS_2 ($\text{Fc-ZnP}^{+}\text{-H}_2\text{P-C}_{60}^{-}$), en competencia con la desactivación a través del

estado excitado triplete del fragmento H_2P . A su vez, el estado CS_2 puede desactivarse mediante una tercera transferencia electrónica (ET_3) para formar el estado final CS_3 ($Fc^{\bullet+}-ZnP-H_2P-C_{60}^{\bullet-}$). Los cálculos realizados a partir del mecanismo fotodinámico muestran que el CS_3 final se forma con un rendimiento cuántico de 0.24, desactivándose al estado fundamental con un valor de tiempo de vida de 380 ms (en PhCN). Siendo este el sistema covalente D-A multicomponente con el mayor tiempo de vida que se ha descrito usando múltiples transferencias electrónicas intramoleculares (ET “en cascada”) (Esquema 8).

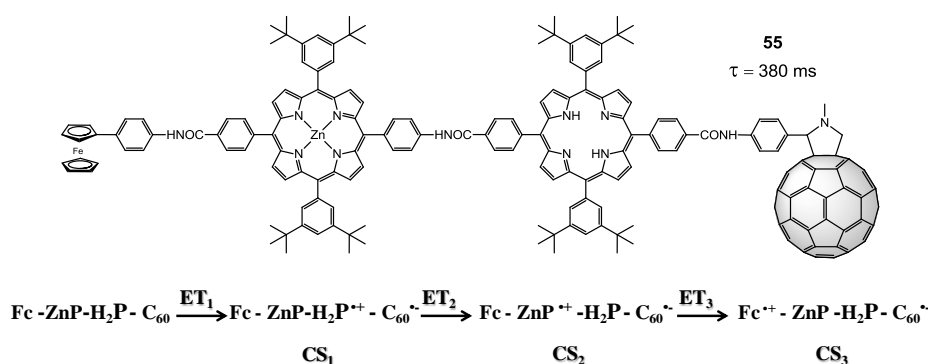
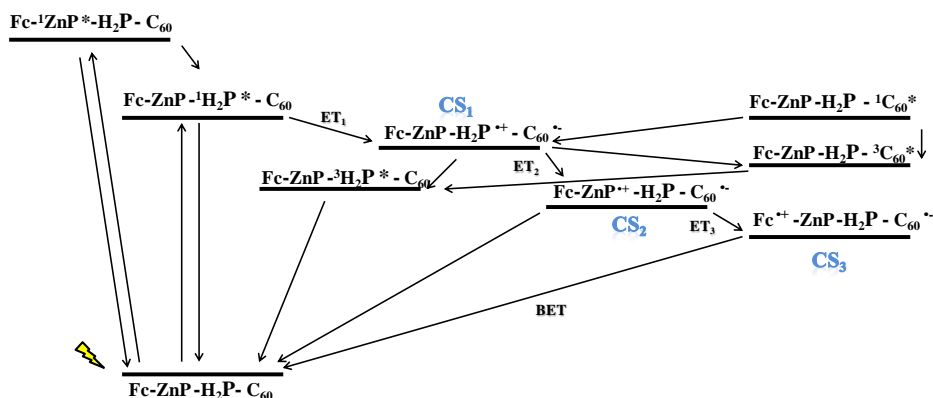


Figura 40. Estructura de la tétrada **55**, $Fc-ZnP-H_2P-C_{60}$ y par radical formado en el estado de separación de cargas CS_1 , CS_2 y CS_3 .



Esquema 8. Diagrama de niveles energéticos del mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida que muestra la tétrada **55** al ser irradiada a 532 nm.

Por lo tanto, si se comparan los tiempos de vida de los estados CS finales de la díada **53**, tríada **54** y tétrada **55** se demuestra la efectividad de la estrategia del desarrollo de sistemas D-A multicomponentes para la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales. Como se ha comprobado, un aumento del número de componentes en los sistemas D-A dispuestos en gradiente electrónico conlleva la realización de saltos electrónicos consecutivos que favorecen el aumento del tiempo de vida del estado de separación de cargas.

Por otra parte, como se ha descrito anteriormente, las transferencias electrónicas fotoinducidas pueden realizarse a través de dos mecanismos: a través de huecos o a través de electrones, dependiendo de las energías de los orbitales que intervienen en la transferencia, o simplificando, dependiendo de la capacidad dadora o aceptora de electrones de los fragmentos. Hasta ahora, en la mayoría de los ejemplos de sistemas D-A fullerénicos que se pueden encontrar en la bibliografía, el mecanismo a través del cual se realizan las transferencias electrónicas fotoinducidas es llevado a cabo mediante transporte de huecos. Menos desarrollado ha sido el estudio de PET a través de transporte de electrones que conlleva la preparación de sistemas D-A en los que sus componentes se disponen en gradiente oxidante.

En 2009 Wu et al.¹²⁵ fueron los primeros en llevar a cabo la síntesis y estudio de un sistema muticomponente D-A fullerénico en el que los procesos de PET están regidos por un mecanismo de transporte a través de electrones y no de huecos. Para ello, prepararon una tríada DA₁A₂ (**56**) formada por ferroceno (Fc) como fragmento dador, y perilentetracarboxilbisimida (PB) y [60]fulleropirrolidina (C₆₀) como fragmentos aceptor₁ y aceptor₂ respectivamente, dispuestos en gradiente redox (Figura 41). Al irradiar la tríada a 540 nm el primer estado CS₁ formado, corresponde a la ET desde el Fc al PB constituido por el par radical Fc^{•+}-PB^{•-}-C₆₀. Este se desactiva dando una segunda ET para formar el estado final CS₂ (Fc^{•+}-PB-C₆₀^{•-}), que está en competencia con el proceso de recombinación de cargas al estado fundamental, mostrando tiempos de vida media del orden de los 2 ns (en DCM). Al comparar el τ del CS₂ (2 ns) con una díada de referencia PB-C₆₀ (60 ps) se vuelve a poner de manifiesto la ventaja que ofrecen los sistemas multicomponentes para la mejora de la estabilidad de los estados CS.

[125] Y. Wu, Y. Li, H. Li, Q. Shi, H. Fu and J. Yao, *Chem. Commun.* **2009**, 6955.

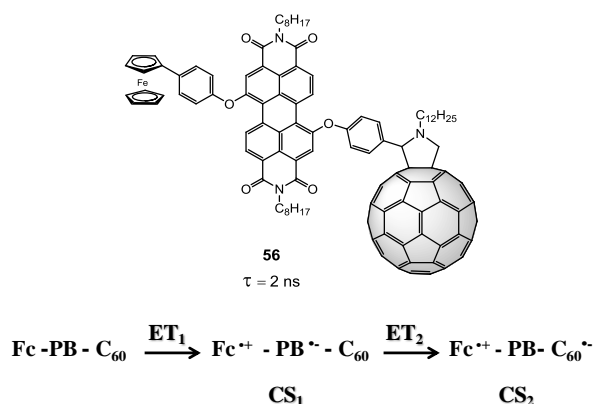


Figura 41. Estructura de la tríada **56** Fc-PB-C₆₀ y par radical formado en el estado de separación de cargas CS₁ y CS₂.

2.3.2.3 Sistemas D-A supramoleculares

Los procesos de transferencia electrónica fotoinducida en sistemas D-A fotosintéticos artificiales unidos mediante interacciones supramoleculares han sido mucho menos explorados que los covalentes, debido a la mayor complejidad asociada a sus estudios fotodinámicos.¹²⁶ Aún así, estos sistemas ofrecen ventajas estructurales frente a los covalentes, tanto en la sencillez de la preparación de complejos multicomponente como en el control relativo de la orientación entre sus distintos fragmentos.¹²⁷ Adicionalmente, los procesos de ET que tienen lugar pueden ser modulados a través de la concentración de los fragmentos D/A y de la fuerza de la interacción supramolecular existente entre ellos.

Igual que en los sistemas covalentes, la mayoría de los ejemplos de sistemas D-A supramoleculares fullerénicos preparados para el estudio de PET, están basados en una porfirina como compuesto D. Dentro de las posibles interacciones no covalentes que pueden existir entre estos dos fragmentos¹²⁸

[126] a) F. D'Souza and O. Ito, *Chem. Commun.* **2009**, 4913; b) F. D'Souza and O. Ito, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1410.

[127] F. D'Souza and K. Kandish, *Handbook of Carbon Nano Materials, Vol. 1, Synthesis and Supramolecular Systems*, World Scientific, Londres, U.K., **2011**.

[128] a) J. L. Sessler, E. Karnas and E. Sedenberg, in *Supramol. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**; b) A. Satake and Y. Kobuke, *Tetrahedron* **2005**, 61, 13.

(π - π ,¹²⁹ electrostáticas,¹³⁰ enlace mecánico,¹³¹ etc.) las más comunes en la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales, son las interacciones por enlace de hidrógeno,¹³² y las metal-ligando¹³³ (Figura 42).

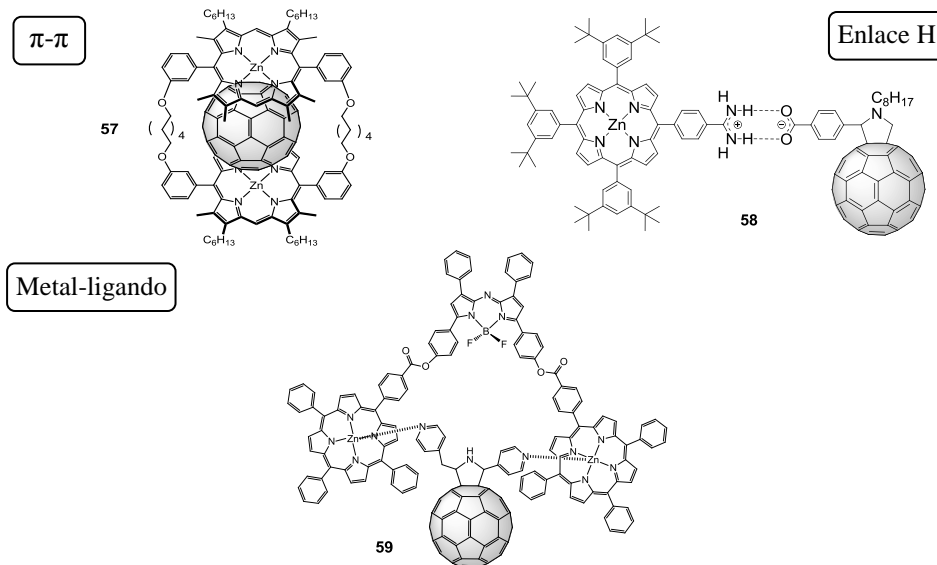


Figura 42. Ejemplos de complejos formados por interacciones no covalentes tipo π - π (57), enlace de hidrógeno (58) y metal-ligando por fullereno-porfirina (59).

- [129] a) K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9477; b) F. D'Souza, A. N. Amin, M. E. El-Khouly, N. K. Subbaiyan, M. E. Zandler and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 654; c) A. Takai, M. Chkounda, A. Eggenpiller, C. P. Gros, M. Lachkar, J.-M. Barbe and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4477.
- [130] D. Balbinot, S. Atalick, D. M. Guldi, M. Hatzimarinaki, A. Hirsch and N. Jux, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13273.
- [131] a) K. Li, D. I. Schuster, D. M. Guldi, M. A. Herranz and L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3388; b) N. Watanabe, N. Kihara, Y. Furusho, T. Takata, Y. Araki and O. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 681.
- [132] L. Sánchez, M. Sierra, N. Martín, A. J. Myles, T. J. Dale, J. Rebek, W. Seitz and D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4637.
- [133] a) F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, V. T. Hoang, A. Klykov, M. VanStipdonk, A. Perera, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka and O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3243; b) S. Fukuzumi, K. Saito, K. Ohkubo, T. Khoury, Y. Kashiwagi, M. A. Absalom, S. Gadde, F. D'Souza, Y. Araki, O. Ito and M. J. Crossley, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7980; c) F. D'Souza, S. Gadde, M. E. Zandler, M. Itou, Y. Araki and O. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2276; d) F. D'Souza, R. Chitta, S. Gadde, M. E. Zandler, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki and O. Ito, *Chem. Commun.* **2005**, 1279; e) A. Trabolsi, M. Elhabiri, M. Urbani, J. L. Delgado, F. Ajamaa, N. Solladie, A.-M. Albrecht-Gary and J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2005**, 5736.

Continuando con la misma premisa seguida en los sistemas D-A covalentes, el desarrollo de sistemas multicomponentes que posibiliten la existencia de más de una ET para aumentar el tiempo de vida en el estado de separación de cargas ha sido el propósito principal de las investigaciones.

De este modo, grupos de investigación como los de Ito y D'Souza,¹³⁴ han llevado a cabo la síntesis de tríadas ferroceno-porfirina-[60]fulleropirrolidina unidas mediante interacciones metal-ligando a través del átomo de Zn de la porfirina y del átomo de N de una piridina (Fc-ZnP...pirC₆₀, **60**) o imidazol (Fc-ZnP...imC₆₀, **61**) unidos covalentemente a una [60]fulleropirrolidina (Figura 43).

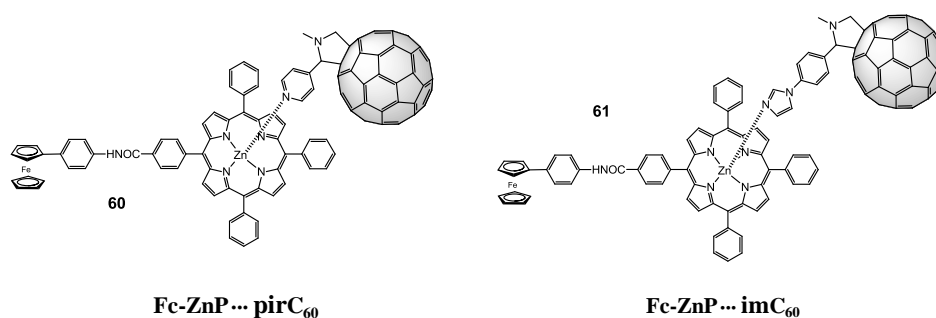
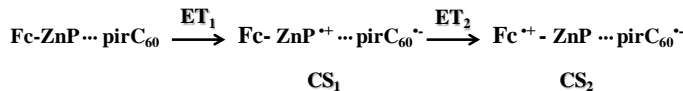


Figura 43. Complejos supramoleculares Fc-ZnP...pirC₆₀ (**60**) y Fc-ZnP...imC₆₀ (**61**).

El estudio fotofísico llevado a cabo confirma la posibilidad de transferencia electrónica fotoinducida en estos complejos con la correspondiente formación de un estado de separación de cargas final CS Fe^{•+}-ZnP...pir/imC₆₀^{•-}. El mecanismo de formación del par radical, análogo al de sus homólogos covalentes,^{124b} transcurre mediante dos ET consecutivas a través del estado excitado singlete de la ZnP para dar el CS₁ Fe-ZnP^{•+}...pir/imC₆₀^{•-} y el CS₂ Fe^{•+}-ZnP...pir/imC₆₀^{•-}, mostrando procesos de recombinación más lentos que para las díadas ZnP...pir/imC₆₀. Sin embargo, pese a seguir procesos de PET parecidos, el tiempo de vida de las tríadas supramoleculares (10 ns) es del orden de 100 veces menor que el mostrado para su homólogo covalente. Esta gran diferencia de valores se debe a la distinta geometría que puede adoptar el complejo supramolecular, favoreciendo interacciones de tipo π - π entre el Fc y el fullereno

[134] F. D'Souza, P. M. Smith, S. Gadde, A. L. McCarty, M. J. Kullman, M. E. Zandler, M. Itou, Y. Araki and O. Ito, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11333.



[136] F. D'Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler, A. L. McCarty, M. Itou, Y. Araki and O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7898.

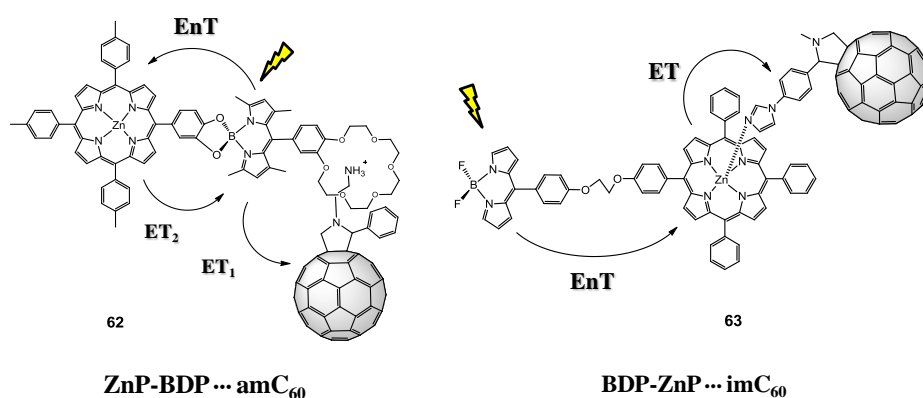


Figura 45. Complejos supramoleculares **62** ZnP-BDP...amC₆₀ y **63** BDP-ZnP...imC₆₀ y transferencia electrónica y de energía que se producen al irradiarse con luz.

Intercambiando la disposición de los fragmentos BDP y ZnP en el complejo, además de mantener el proceso de transferencia de energía desde el fragmento BDP hacia el ZnP, se consigue un gradiente redox que provoca que el mecanismo de los procesos de ET se realice a través de dos saltos electrónicos en vez de uno (ET₁ y ET₂), aumentando considerablemente los tiempos de vida del par radical ($\tau \sim 100 \mu\text{s}$), siendo el τ más largo descrito hasta la fecha para este tipo de sistemas.

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS

3 CAPÍTULO 1

3.1 OBJETIVOS

Como se ha comentado anteriormente en la introducción y en los antecedentes de la presente tesis, uno de los grandes retos a los que se enfrenta la química moderna, es la búsqueda de nuevas moléculas que presenten eficiencias de transporte electrónico similares a los de los procesos naturales como la fotosíntesis. El estudio y comprensión de los procesos de PET que ocurren dentro de estos sistemas en la naturaleza, es de gran importancia para el desarrollo de mejores y más efectivos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, así como en el aumento de la eficiencia para transformar energía artificialmente.

Uno de los requisitos más importantes para que los procesos de transporte electrónico se lleven a cabo en la fotosíntesis, es la capacidad del material en cuestión para absorber luz en un amplio rango del espectro solar. La absorción de luz es el primer paso de todo el proceso fotosintético y determinante en la generación de especies iónicas electroactivas. Por ello, un aspecto fundamental se centra en la búsqueda de materiales que muestren capacidad para absorber en el mayor rango posible del espectro de emisión del sol (5 % ultravioleta, 43 % visible, 52 % infrarroja). En este sentido, los sistemas formados por colorantes orgánicos han sido ampliamente empleados para este fin por las excelentes propiedades de absorción de luz que muestran.

Basándonos en las propiedades de absorción de los colorantes orgánicos, y en particular las mostradas por las cianinas, nos hemos propuesto la síntesis de nuevas díadas D-A, cianina-nanoestructura de carbono, con el fin de preparar sistemas electroactivos que presenten gran capacidad de captación de luz y estudiar los procesos de PET que se llevan a cabo en ellos.

DÍADAS CIANINA-FULLERENO

En estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación, se mostró la capacidad de las cianinas “heptametino” catiónicas para participar en procesos de PET como compuesto dador en sistemas D-A fullerénicos.

Basándonos en dicha capacidad, nos propusimos como objetivo la síntesis de nuevos sistemas D-A empleando una cianina “heptametino” aniónica. La elección de esta cianina viene dada por su fuerte capacidad de absorción de luz en el IR-cercano, rango del espectro donde se localiza un mayor porcentaje de la emisión solar (52 %).

Con el fin de aprovechar las excelentes propiedades electroquímicas de los fullerenos, junto con la fuerte capacidad de absorción de luz de la cianina “heptametino” aniónica, se propone la síntesis de dos díadas D-A formadas por cianina como fragmento dador, unida covalentemente a [60] o [70]fullereno como fragmento aceptor en cada caso (Figura 46).

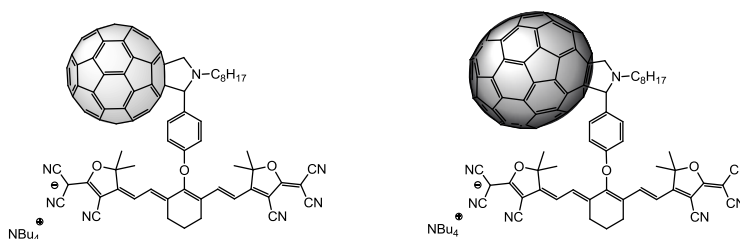


Figura 46. Estructura de las díadas cianina-[60]fullereno (izquierda) y cianina-[70]fullereno (derecha).

DÍADA CIANINA-NANOTUBOS DE CARBONO

Continuando con nuestro interés por el aprovechamiento de las propiedades de absorción de la cianina “heptametino” aniónica, y la capacidad mostrada por las díadas D-A fullerénicas para participar en procesos de PET, se llevará a cabo la síntesis de una nueva díada D-A basada en dicha cianina. En este caso, como fragmento aceptor se emplearán nanotubos de carbono de pared sencilla (Figura 47).

Los nanotubos de carbono presentan una extraordinaria combinación de propiedades físicas y mecánicas, como su dureza y resistencia a fuerzas aplicadas a lo largo de su eje, o su comportamiento como conductores de carga. Además, en procesos de ET pueden deslocalizar la carga sobre una extensión mayor que los fullerenos, por lo que son materiales muy interesantes para

ampliar nuestro estudio acerca de las propiedades electroactivas de este tipo de sistemas.

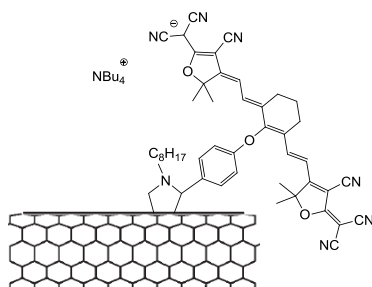


Figura 47. Estructura de la díada cianina-nanotubo de carbono

DÍADA CIANINA-SUBFTALOCIANINA

Por último, con el fin de ampliar el rango de absorción de la cianina “heptametino” aniónica, se llevará a cabo la preparación de una nueva díada empleando otro colorante orgánico adicional como fragmento aceptor, una subftalocianina que presenta una absorción complementaria en la zona de 300-600 nm (Figura 48).

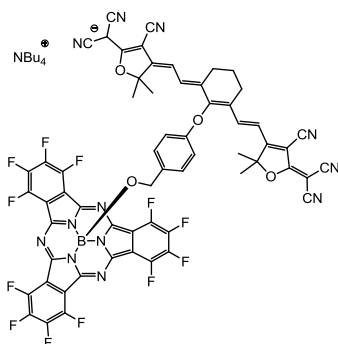


Figura 48. Estructura de la díada cianina-subftalocianina.

El conjunto de las propiedades de captación de luz de ambos fragmentos en la misma molécula, hace prever que esta nueva díada se comporte como un crómoforo excepcional, mostrando una fuerte absorción en un amplio rango del espectro visible-IR (desde 350 a 1000 nm).

EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.2 EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.2.1 SISTEMAS FOTOELECTROACTIVOS DE CIANINA/NANOESTRUCTURA DE CARBONO

El proceso de transferencia electrónica que se produce en la naturaleza para generar energía mediante la fotosíntesis, es complejo y su eficacia depende de muchos factores. Por lo tanto, para poder llegar a una mejor comprensión de este proceso, es necesario tener en cuenta y estudiar cada uno de ellos.

En este sentido, uno de los factores más importantes en el estudio de los procesos de PET que se producen dentro de los sistemas fotoelectroactivos, es la capacidad de dichos sistemas para absorber luz de forma eficaz. Con este fin, se han empleado los colorantes orgánicos en la formación de dichos sistemas.

En particular, las cianinas forman una familia de colorantes que, además de mostrar una fuerte absorción, tienen la ventaja de poder prepararse en pocos pasos de síntesis. Aprovechando estas propiedades y la posibilidad que han mostrado de participar en procesos de ET cuando son irradiadas con luz, nos proponemos el estudio de varias díadas D-A formadas por una cianina “heptametino” aniónica como compuesto dador y [60] o [70]fullereno, nanotubos de carbono y subftalocianina como compuesto aceptor en cada caso.

3.2.1.1 DÍADAS CIANINA-FULLERENO

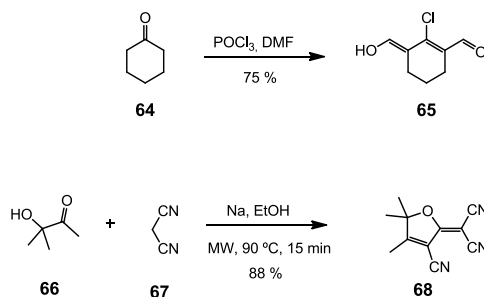
3.2.1.1.1 Síntesis

Hemos llevado a cabo la síntesis de díadas D-A basadas en cianina en las que las unidades electroactivas están unidas covalentemente. Como unidad dadora de electrones, se ha utilizado cianina “heptametino” de tipo aniónico y, como unidad aceptora hemos empleado [60] y [70]fullereno. Ambas díadas se obtienen mediante una reacción de Prato³⁰ a partir de la formilcianina (**71**) y el [60] y [70]fullereno, respectivamente.

Para la síntesis de la cianina hemos partido del clorobisaldehído **65**¹³⁷ y tricianofurano **68**. El clorobisaldehído **65** se sintetiza a partir de ciclohexanona

[137] G. A. Reynolds and K. H. Drexhage, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 885.

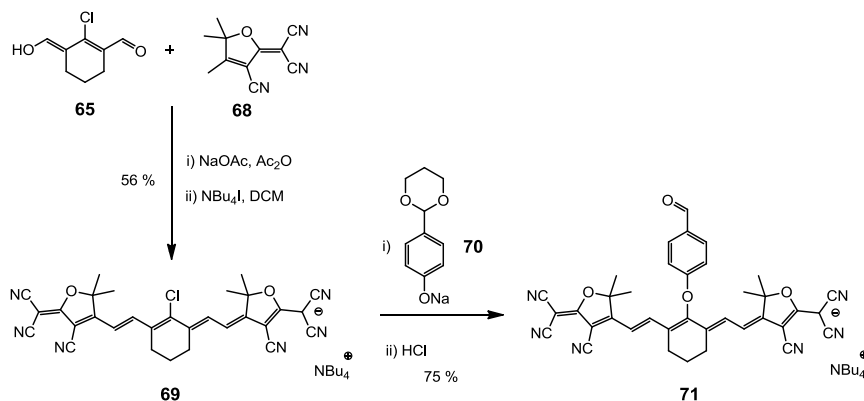
64, POCl₃ y DMF. A su vez, el tricianofurano **68**¹³⁸ se obtiene en un solo paso a través de la condensación de 3-hidroxi-3-metilbutan-2-ona **66** y malononitrilo **67** en condiciones básicas mediante irradiación de microondas. Ambas moléculas se obtienen con muy buenos rendimientos (**65**: 75 %, **68**: 88 %) (Esquema 9).



Esquema 9. Síntesis de los reactivos de partida (clorobisaldehído **65** y tricianofurano **68**) para la obtención de la cianina de tipo aniónico.

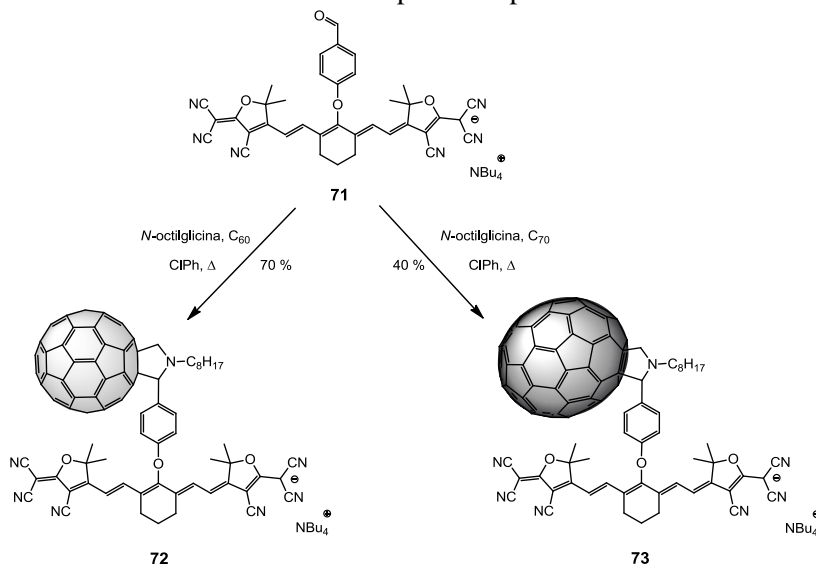
La síntesis de la cianina clorada **69**, se lleva a cabo mediante una doble reacción de Knoevenagel⁹⁰ del clorobisaldehído **65** y 2 equivalentes de tricianofurano **68**, como se muestra en el Esquema 10. La cianina se obtiene con Na como contraión, que es intercambiado por el catión NBu₄ para conseguir una mayor solubilidad de la molécula en disolventes orgánicos. Mediante la sustitución del *p*-(1,3-dioxan-2-il)fenolato de sodio **70** en la cianina clorada, se forma la formil cianina **71** con un rendimiento del 75 %.

[138] a) G. Melikian, F. P. Rouessac and C. Alexandre, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 3045; b) D. Villemin and L. Liao, *Synth. Commun.* **2001**, 31, 1771.



Esquema 10. Síntesis de la cianina clorada **69** a partir del clorobisaldehído **65** y tricianofurano **68**, y posterior sustitución del átomo de cloro por el *p*-(1,3-dioxan-2-il)fenolato de sodio **70** para la obtención de la formilcianina **71**.

A partir del compuesto **71** y *N*-octilglicina se forma el correspondiente iluro de azometino, que se cicloadiciona sobre el C₆₀ o C₇₀ para obtener las díadas **72** y **73**, respectivamente, obteniéndose ambas como sólidos verdes con rendimientos del 70 y 40 % (Esquema 11). Todos los compuestos se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas habituales.



Esquema 11. Síntesis de las díadas D-A cianina-[60]fullereno **72** y cianina-[70]fullereno **73**.

La estructura de **71**, se confirma en el espectro de $^1\text{H-NMR}$ mediante la señal del protón del aldehído que aparece como un singlete a 9.87 ppm, dos dobletes correspondientes a los cuatro protones del sistema *para*-aromático (7.87 y 7.14 ppm con $J=9$ Hz) y dos dobletes correspondientes a los cuatro protones de los dobles enlaces existentes entre las unidades de tricianofurano (7.64 y 5.99 ppm con $J=15$ Hz). Si comparamos los espectros de $^1\text{H-NMR}$ de **71** y **72** (Figura 49), se observa la desaparición de la señal del aldehído en el espectro de **72**, apareciendo dos nuevas señales correspondientes a los protones del anillo de pirrolidina formado a 5.12-5.07 (m, 2H) y 4.12 (d, $J=9$ Hz, 1H) ppm. Además, se conservan las señales del sistema *para*-aromático sufriendo un ligero apantallamiento, con la aparición de estas señales a δ 7.76-7.60 y 7.00-6.93 ppm. Las estructuras de los compuestos **72** y **73** se confirmaron mediante espectrometría de masas de alta resolución, mostrando los picos de los iones moleculares para **72** $[\text{M}]^-$: 1465.3575 (calculado para $\text{C}_{106}\text{H}_{46}\text{N}_7\text{O}_3^-$: 1465.3699), y **73** $[\text{M}]^-$: 1585.3689 (calculado para $\text{C}_{116}\text{H}_{46}\text{N}_7\text{O}_3^-$: 1585.3700). Es importante destacar que el compuesto **73** se ha obtenido como mezcla de loco- y regioisómeros que no se han podido separar. Esta isomería se debe a la presencia de cuatro dobles enlaces diferentes en el C_{70} , como se comentó anteriormente en los antecedentes, con la consecuente formación de mezcla de productos al formar el anillo de pirrolidina. Esto hace que el espectro de $^1\text{H-NMR}$ de **73** se corresponda con la mezcla de señales de los isómeros formados siendo muy difícil su asignación respectiva.

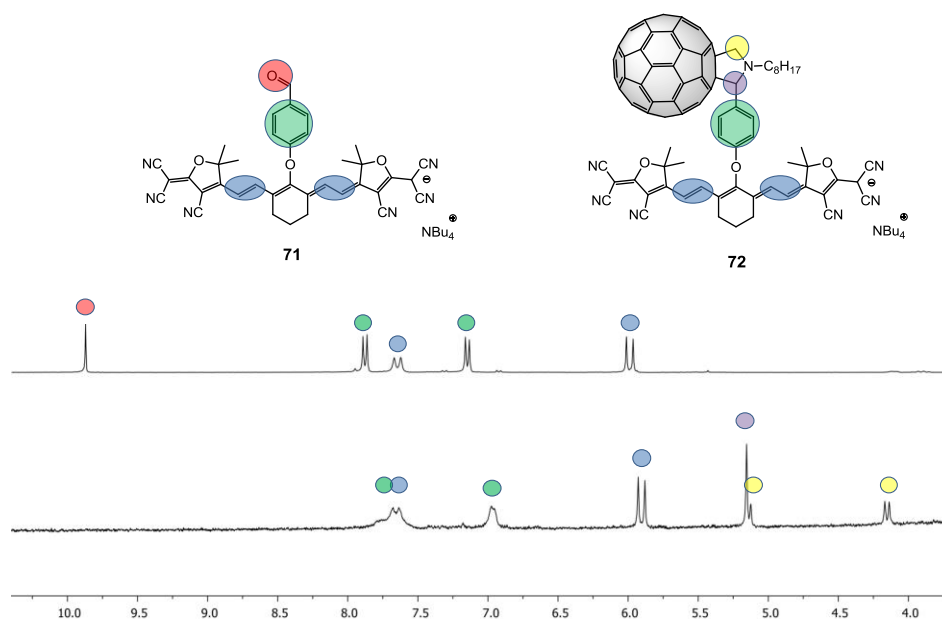


Figura 49. Espectros de ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) de **71** (arriba) y **72** (abajo).

En cuanto a las propiedades ópticas de estos nuevos derivados, se puede destacar la intensidad de absorción que presentan en el espectro de UV-Vis IR-cercano, gracias al fragmento cianina.

La absorción de la cianina **71** tiene su máximo a 896 nm (IR cercano), con un coeficiente de extinción molar alrededor de $300000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ observándose también, tres bandas más débiles a 275, 423 y 476 nm. En los derivados de C_{60} (**72**) y de C_{70} (**73**) se observa que la longitud de onda correspondiente al fragmento de la cianina **71** se conserva ($\sim 896 \text{ nm}$). Además, también aparecen las bandas características del C_{60} (256, 320 y 420 nm) y del C_{70} (236, 359, 397, 476 y 525 nm), respectivamente. El espectro de absorción de estos nuevos derivados por lo tanto, es la suma de los dos fragmentos que lo forman (colorante y fullereno). Como consecuencia de la absorción que presentan estos derivados de fullereno (**72** y **73**) en el IR-cercano, presentan en disolución un color verde que los caracteriza (Figura 50).

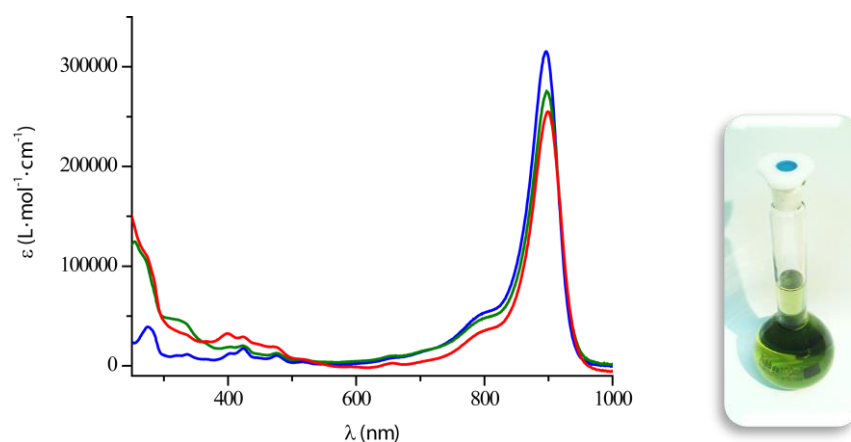


Figura 50. Espectros de absorción de **71** (azul), **72** (verde) y **73** (rojo) realizados en DCM a temperatura ambiente, $2 \cdot 10^{-6}$ M. Imagen del compuesto **72** en disolución (DCM).

Cabe señalar que la unión covalente del colorante a los distintos fullerenos, además de proporcionarles absorción en el rango del IR-cercano, les aporta una mayor solubilidad en disolventes orgánicos. Ambas características son importantes para su incorporación en dispositivos fotovoltaicos orgánicos.

3.2.1.1.2 Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los compuestos **71**, **72** y **73** han sido estudiadas mediante voltamperometría cíclica usando como electrolito Bu_4NClO_4 0.1 M en *o*-DCB/MeCN 4:1, a temperatura ambiente.

La cianina **71** muestra un carácter anfotérico similar al mostrado por otras cianina aniónicas descritas previamente.⁹¹ Así, en su voltamperograma cíclico se observa una onda de oxidación reversible a +0.18 V correspondiente a un electrón, y otra irreversible a +0.87 V. Mientras que en la zona catódica se observan dos procesos reversibles correspondientes a un electrón cada uno, a -0.94 y -1.76 V, respectivamente.

Por otro lado, el derivado de C_{60} **72**, presenta un voltamperograma de oxidación muy similar al de la cianina **71** con ondas a +0.16 y +0.88 V, mientras que en la reducción, aparecen tres procesos reversibles a -0.95, -1.32 y -1.88 V. Estos tres procesos de reducción, están formados por las dos ondas de

reducción de la cianina que coinciden con la primera y tercera onda de reducción típicas de los monoadductos de [60]fulleropirrolidina.^{23a,123,139} Esto justifica que la intensidad de dichas ondas (-0.95 y -1.88 V) sea el doble de la intensidad de la segunda onda (-1.32 V), lo que sugiere que los LUMOs de las dos unidades electroactivas son parecidos (Figura 51). El estudio electroquímico del compuesto **73** muestra un comportamiento parecido al compuesto **72**. En su voltamperograma de oxidación aparece una onda reversible a +0.16 V y otra irreversible a +0.86 V. En el proceso de reducción aparecen tres ondas reversibles a -0.94, -1.31 y -1.78 V. Como ocurría en el caso del derivado **72**, también aquí, la primera y tercera onda de reducción (-0.94 y -1.78 V) tienen el doble de intensidad que la segunda (-1.31 V), justificándose de la misma manera que para el compuesto **72** (Tabla 2). El estudio electroquímico confirma, por tanto, la capacidad de estas díadas de comportarse como un sistema D-A (cianina-fullereno).

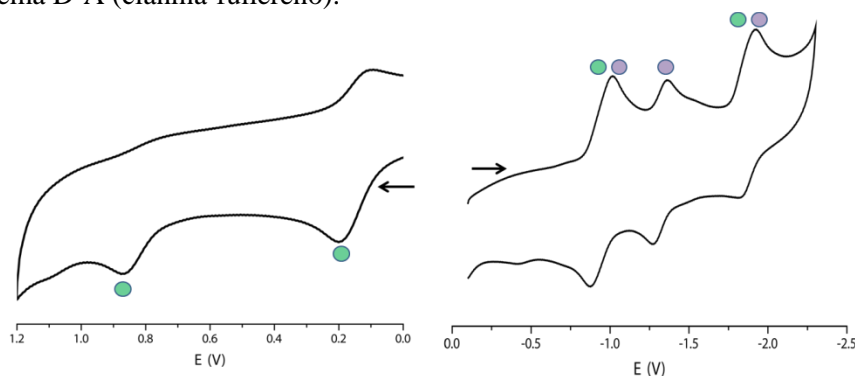


Figura 51. Voltamperograma cíclico de **72**: reducción (izquierda) y oxidación (derecha) (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)). Ondas correspondientes al fragmento cianina (verde) y al fragmento fullereno (morado).

Si comparamos los potenciales redox del derivado **72** con los del derivado **42**¹¹⁷ (ambos aductos del fullereno C₆₀, diferenciándose en la cianina “heptametino”, ya sea de tipo catiónico o aniónico), se observa que tienen comportamientos similares. Los potenciales de reducción de **72** son -0.95, -1.32 y -1.88 V, mientras que para **42**, toman valores de -0.91, -1.31 y -1.85 V. En

[139] a) L. Echegoyen and L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593; b) A. Molina-Ontoria, G. Fernández, M. Wielopolski, C. Atienza, L. Sánchez, A. Gouloumis, T. Clark, N. Martín and D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12218.

ambos compuestos, el primer potencial de la cianina (ya sea la de tipo catiónico **41** o aniónico **71**) y el primer potencial de reducción de la [60]fulleropirrolidina formado coinciden para aparecer como una única onda de reducción (Tabla 2).

Comp.	E^1_{ox}	E^2_{ox}	E^1_{red}	E^2_{red}	E^3_{red}
42	+0,37	+0,97	-0,91	-1,31	-1,85
71	+0,18	+0,87	-0,94	-1,76	
72	+0,16	+0,88	-0,95	-1,32	-1,88
73	+0,16	+0,86	-0,94	-1,31	-1,78

Tabla 2. Valores de los potenciales de oxidación y reducción de los compuestos **42**, **71**, **72** y **73** (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

3.2.1.1.3 Estudio fotofísico

El estudio fotofísico se ha llevado a cabo en el grupo del Prof. Dirk Guldi en la Universidad de Erlangen, Alemania.

El estudio del comportamiento fotofísico en disolución de las díadas **72** y **73** fue realizado mediante la técnica de espectroscopia de absorción con resolución temporal, usando benzonitrilo como disolvente. En primer lugar, se estudiaron los fragmentos cianina (**71**) y fullereno C₆₀ y C₇₀, respectivamente por separado, para luego pasar al estudio de las díadas **72** y **73**.

La fotoexcitación de los fragmentos de fullereno a 387 nm, muestra la generación de los estados singletes con máximos de absorción de 610/920 y 610/1360 nm para el C₆₀ y C₇₀, respectivamente. El estado singlete se desactiva rápidamente (~1 ns) mediante un cruce intersistémico hacia el estado triplete, con máximos de absorción de 700 (C₆₀) y 970 nm (C₇₀).¹⁴⁰ Por otra parte, al excitar la cianina de referencia **71**, se observa la formación de estados singletes superiores que se desactivan hacia estados singletes inferiores (4.4 ps), con máximos de absorción de 520, 585, 625 y 1240 nm. Complementariamente a

[140] a) D. M. Guldi, F. Hauke and A. Hirsch, *Res. Chem. Intermed.* **2002**, 28, 817; b) M. R. Fraelich and R. B. Weisman, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11145.

través de estudios espectroelectroquímicos de **71**, C₆₀ y C₇₀ es posible asignar la absorción característica (“huella espectroscópica”) de la especie oxidada de la cianina (Cy[•]: 520, 600 y 1240nm) y de las especies reducidas de los fullerenos (C₆₀^{•-}: 1015 nm y C₇₀^{•-}: 1300 nm).¹⁴¹

Mediante los espectros de absorción de resolución temporal de **72** y **73** tanto a 387 como a 775 nm (excitando el fragmento fullereno o cianina respectivamente), se detectaron los máximos de absorción característicos del radical de la cianina a 520, 600 y 1235 nm, y del anión radical del fullereno a 1015 nm para **72** y a 1300 nm para **73** (Figura 52). La detección de estos picos pone de manifiesto la formación del par radical cianina[•]-fullereno^{•-}, confirmando la existencia de una transferencia electrónica fotoinducida de la cianina al fullereno C₆₀ o C₇₀ en cada caso.

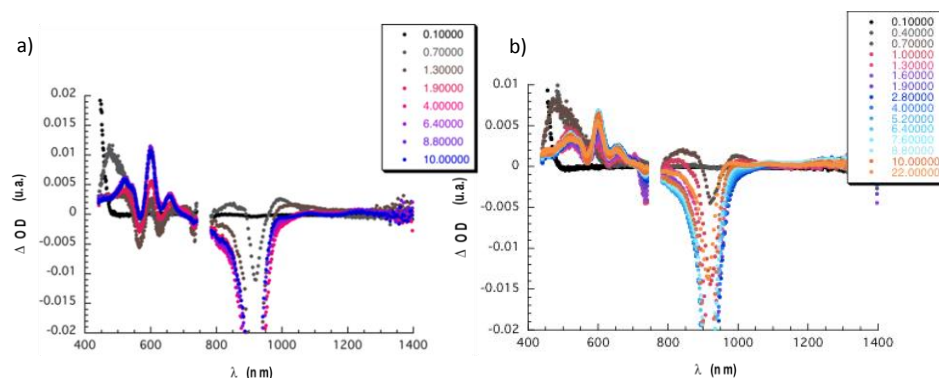


Figura 52. Espectro de absorción con resolución temporal obtenido a 387 nm en benzonitrilo de: a) **72** y b) **73**.

El estudio en profundidad de las cinéticas de los procesos de PET que tienen lugar al irradiar a 387 nm las díadas D-A **72** (Cy-C₆₀) y **73** (Cy-C₇₀), muestra la formación de estados excitados singletes superiores (S_n) en la cianina en donde compiten dos procesos. Por una parte, se produce la desactivación a estados singletes inferiores (S₁) y, por el otro, un proceso de transferencia electrónica ET₁ para formar el estado CS (Cy[•]-C₆₀^{•-} o Cy[•]-C₇₀^{•-}). La cinética de estos dos procesos es muy parecida (3 ps vs. 2.5 ps), por lo que el estado CS y la desactivación hacia estados S₁ se producen en un 45.5 y un 54.5 %, respectivamente.

[141] G. H. Sarova, U. Hartnagel, D. Balbinot, S. Sali, N. Jux, A. Hirsch and D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3137.

respectivamente. Cabe destacar que, además de la rara intervención de los estados singletes superiores en los procesos de ET, también se producen transferencias electrónicas desde los estados singletes inferiores (ET_2) para llegar al mismo estado con separación de carga CS, mostrando tiempos de vida de ~ 400 ps para **72** y ~ 430 ps para **73** (Figura 53). Los valores de τ para las díadas son más bajos de lo esperado inicialmente, debido a la rápida recombinación de cargas que se produce en el sistema, que en principio viene determinada por la alta energía de reorganización del fragmento cianina.

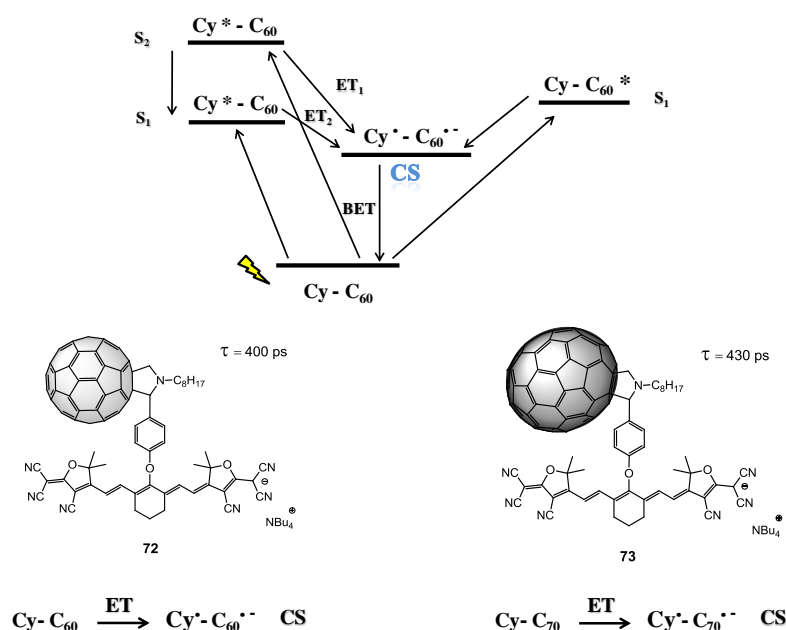


Figura 53. Diagrama de niveles energéticos del proceso de PET que muestra las díadas **72** y **73**, en donde el estado CS se forma mediante la intervención tanto de estados singletes superiores como inferiores de la cianina.

3.2.1.1.4 Estudio fotovoltaico

Debido a las excepcionales características de absorción que aporta el fragmento cianina al sistema D-A fullerénico, teniendo su máximo en el rango del IR-cercano, se han realizado estudios fotovoltaicos preliminares de la díada **72**. Dichos estudios se han llevado a cabo en colaboración con el Prof. Vladimir Dyakonov en la Universidad de Würzburg, Alemania.

Para estudiar la capacidad de los compuestos **72** como integrante de la capa activa de un dispositivo fotovoltaico, se han preparado células solares con la configuración Vidrio/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**72**/Al, en donde ITO es una mezcla óxido de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ y PEDOT:PSS es una mezcla polimérica de poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estirenosulfonato). Para la preparación de las muestras, se disolvieron **72** y P3HT en clorobenceno a una concentración de 20 mg/ml, manteniendo la mezcla en agitación durante varias horas. Estas se depositaron mediante la técnica spin-coating en una relación P3HT/**72** 1:1 y a continuación, las muestras se calentaron a 120°C durante 10 minutos.

Mediante estudios de PIA (PhotoInduced Absorption) se detectó la formación de excitones del P3HT, aunque con una eficiencia cuántica externa (EQE) baja en el rango del IR-cercano, donde el compuesto **72** tiene su máximo de absorción y dónde puede suponer una mayor influencia en el dispositivo. Además, el valor encontrado de J_{sc} es bajo ($3.83 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$), lo que sugiere, teniendo en cuenta la gran capacidad de absorción de la díada **72**, problemas en la generación de cargas libres o en su rápida recombinación. En particular, la rápida recombinación que sufren los electrones en la díada en el estado de CS, como se muestra en el estudio fotofísico, puede contribuir a una baja corriente de cortocircuito y por tanto a una baja eficiencia de conversión (Figura 54). Aun así, el valor de V_{oc} , mostrado es razonablemente bueno (405 mV), si lo comparamos con el valor encontrado en la combinación P3HT/PCBM (580 mV)^{76a}, poniendo de manifiesto que la diferencia entre los niveles energéticos (HOMO/LUMO)^{65c} del sistema formado por P3HT, la cianina y el fullereno son adecuados.

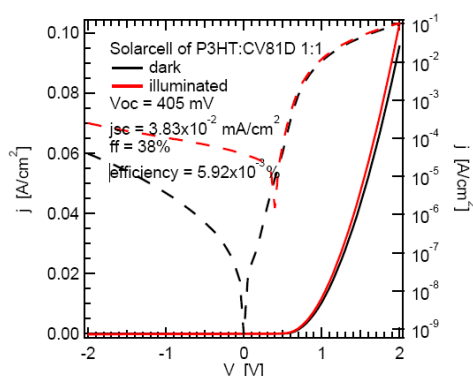


Figura 54. Curva J-V del dispositivo fotovoltaico preparado a partir de P3HT:**72** 1:1.

3.2.1.2 DÍADA CIANINA-NANOTUBO DE CARBONO

Una vez estudiados los sistemas D-A cianina-fullereno, con el fin de ampliar nuestro conocimiento acerca de estos sistemas electroactivos basados en cianina, nos propusimos la síntesis de una nueva díada cianina-nanoestructura de carbono. Para ello, hemos empleado un nuevo fragmento aceptor formado por la misma composición química que el fullereno pero con una mayor extensión de su estructura, los nanotubos de carbono de pared sencilla (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs).

Desde su descubrimiento,⁹ los nanotubos de carbono han creado grandes expectativas debido a la extraordinaria combinación de propiedades físicas y mecánicas que poseen, convirtiéndose en un material con multitud de aplicaciones potenciales en nanociencia.¹⁴² Debido a la naturaleza polidispersa de este material, que se presenta como una mezcla muy poco soluble de nanotubos con diferentes tamaños y quiralidades, es necesario el desarrollo de metodologías que faciliten su manipulación y aumenten su solubilidad para el posterior uso. En este sentido, existen dos aproximaciones generales:¹⁴³ mediante interacciones supramoleculares con los nanotubos o mediante su funcionalización covalente de las paredes y bordes.

Aunque los SWCNTs presentan una menor reactividad química en comparación con los fullerenos, algunas reacciones típicas de estos han podido trasladarse a la química de los nanotubos,¹⁴⁴ como es el caso de la reacción de Bingel¹⁴⁵ o la de Prato.¹⁴⁶ Esta última, ha sido el procedimiento empleado como ya hemos visto en la preparación de las díadas cianina-fullereno (**72** y **73**), y la que se ha llevado a cabo para la obtención de la nueva díada cianina-SWCNT.

[142] a) D. M. Guldi and V. Sgobba, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 606; b) S. Wang, Q. Zeng, L. Yang, Z. Zhang, Z. Wang, T. Pei, L. Ding, X. Liang, M. Gao, Y. Li and L.-M. Peng, *Nano Lett.* **2011**, 11, 23; c) J. M. Lee, J. S. Park, S. H. Lee, H. Kim, S. Yoo and S. O. Kim, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 629; d) C. Ehli, D. M. Guldi, M. A. Herranz, N. Martín, S. Campidelli and M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1498.

[143] A. Hirsch and O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 245, 193.

[144] a) N. Karousis, N. Tagmatarchis and D. Tasis, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 5366; b) P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco and M. Prato, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2214.

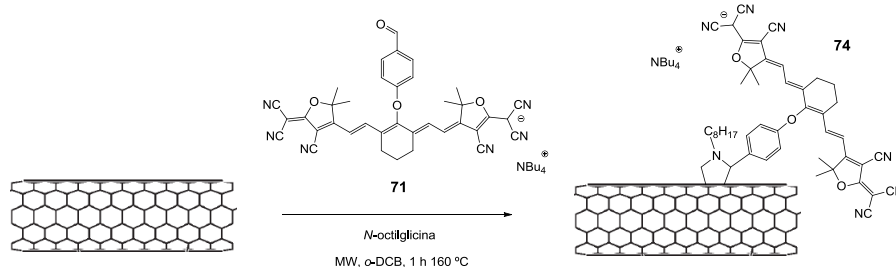
[145] K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden and M. L. H. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8722.

[146] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger and A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 760.

3.2.1.2.1 Síntesis

Se ha preparado una díada D-A covalente en donde el fragmento dador está formado por la cianina “heptametino” aniónica **71** y como fragmento aceptor hemos empleado nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTs). La síntesis de la díada cianina-nanotubos de carbono (Cy-SWCNTs) **74** ha sido llevada a cabo mediante una reacción de Prato^{146,147} entre el aldehído de la cianina aniónica **71**, *N*-octilglicina como aminoácido y SWCNTs como se muestra en el Esquema 12.

La reacción se lleva a cabo bajo irradiación microondas¹⁴⁸ a 160 °C durante 1h, previa sonicación en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos de la mezcla de los tres reactivos (Esquema 12). A continuación, el crudo de reacción se filtra sobre una membrana de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) de 0.2 µm de diámetro de poro, obteniendo un sólido negro. Este sólido se ha purificado mediante abundantes lavados con *o*-DCB, DCM y MeOH (sonicación, centrifugación y filtrado), hasta que la solución filtrada aparece incolora.



Esquema 12. Síntesis de la díada **74** a partir de SWCNTs, la cianina **71** y *N*-octilglicina en *o*-DCB.

El estudio de la díada **74** ha sido realizado mediante las técnicas analíticas habituales en este tipo de materiales: espectroscopia de absorción UV-Vis, espectroscopia FTIR, espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico (ATG), espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y microscopia de fuerza atómica y transmisión electrónica (AFM y TEM).

[147] V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vázquez, M. Prato, D. M. Guldi, A. Kukovecz and H. Kuzmany, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14318.

[148] a) F. G. Brunetti, M. A. Herrero, J. M. Muñoz, A. Díaz-Ortiz, J. Alfonsi, M. Meneghetti, M. Prato and E. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8094; b) M. Vizuete, M. Barrejón, M. J. Gómez-Escalonilla and F. Langa, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4370.

a) Espectroscopia de absorción UV-Vis

Como primera aproximación para constatar la funcionalización de los SWCNTs, se llevó a cabo el espectro de absorción UV-Vis-IR cercano usando *N*-metilpirrolidona como disolvente (Figura 55). Como ya se mostró anteriormente, la absorción de la cianina **71** tiene un máximo característico en torno a 896 nm, teniendo un coeficiente de extinción molar muy elevado. La unión covalente de este fragmento a los SWCNTs para formar la díada **74**, hace que su espectro de absorción muestre esta banda tan característica a 894 nm, poniendo de manifiesto la presencia del fragmento cianina en la díada.

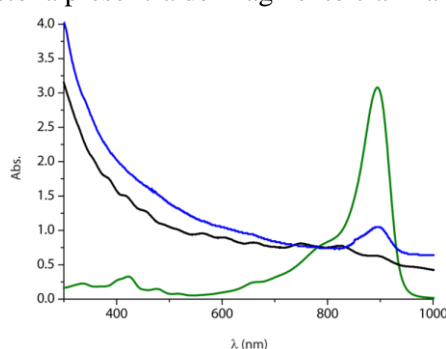


Figura 55. Espectro de absorción realizado en *N*-metilpirrolidona a temperatura ambiente de los SWCNTs comerciales (negro), cianina **71** (verde) y de la díada **74** (azul).

b) Espectroscopia FTIR

La comparación de los espectros de FTIR de la díada **74** respecto a los compuestos de referencia cianina **71** y SWCNTs comerciales, nos da información acerca de la funcionalización covalente producida en los nanotubos de carbono. De esta manera, en el espectro de **74**, se puede apreciar la aparición de la banda de los grupos CN correspondientes a la cianina (2226 cm^{-1}), así como otras bandas características de esta a 1046 y 1086 cm^{-1} respectivamente. Además, se conservan las bandas de vibración C-H ($2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$) y la banda a 1592 cm^{-1} , correspondiente a la vibración en el plano del esqueleto C=C de los SWCNTs, permaneciendo casi inalterada (Figura 56).

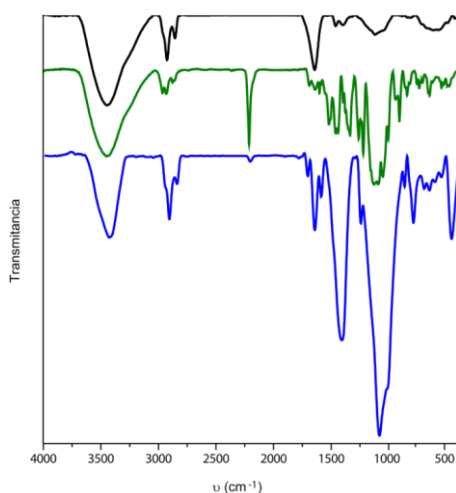


Figura 56. Espectro de FTIR de los SWCNTs HiPCO comerciales (negro), de la cianina **71** (verde) y de la díada Cy-SWCNTs **74** realizados en KBr.

c) Espectroscopia Raman

Para confirmar la unión covalente del fragmento cianina a los SWCNTs se registraron los espectros de espectroscopia Raman.¹⁴⁹ Esta espectroscopia normalmente se realiza excitando las muestras con láseres de energías entre 1.17 y 2.6 eV (1064 y 477 nm, respectivamente), que es el rango de algunas de las transiciones electrónicas de los nanotubos de carbono, por lo que nos da información acerca de la estructura de los mismos.

El estudio realizado de la díada **74** ha sido llevado a cabo irradiando la muestra con un láser de 1.58 eV (785 nm), por lo que se obtiene fundamentalmente la respuesta de los SWCNTs semiconductores. Esto se debe a que son estos los que presentan mayoritariamente transiciones electrónicas resonantes a dicha λ . Las bandas características que aparecen en el espectro Raman de estos nanotubos están representadas mediante tres grupos: 1) las bandas correspondientes a los modos de respiración radial o RBMs entre 150 y 300 cm^{-1} , que proporcionan información acerca de la quiralidad y geometría; 2) la banda D o de defectos a $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$, que indica la presencia de defectos o vacantes en la estructura; y 3) las bandas G ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) y G' ($\sim 2650 \text{ cm}^{-1}$)

[149] C. Domingo and G. Santoro, *Opt. Pura Apl.* **2007**, 40.

correspondientes a la vibración fundamental de elongación tangencial del nanotubo.

Al irradiar la díada **74** con un láser de 785 nm, se observa en su espectro Raman un aumento de intensidad en la banda D respecto a los SWCNTs comerciales (Figura 57). Este incremento se debe al aumento de defectos en la estructura de los nanotubos, asociado a la transformación de carbonos sp^2 en sp^3 , como resultado de la unión covalente de la cianina a ellos. El incremento en la intensidad de la banda D, provoca variaciones en la relación de intensidades entre ella y la banda G (coeficiente I_D/I_G). Dicha relación, supone una manera de cuantificar la funcionalización covalente producida en los SWCNTs (a mayor I_D/I_G mayor funcionalización covalente), encontrándose valores de I_D/I_G de 0.06 para los SWCNTs comerciales y de 0.1 para la díada **74**.

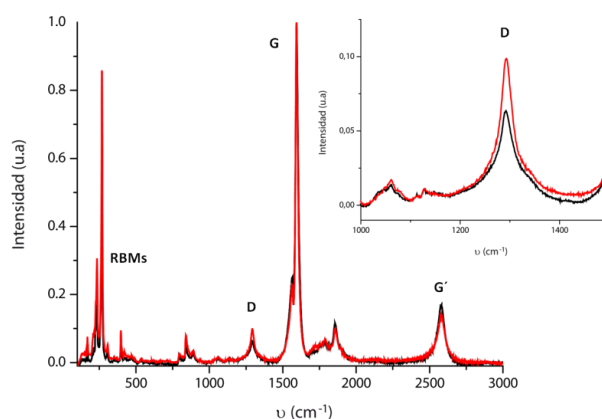


Figura 57. Espectro Raman realizados a 785 nm (1.58 eV) de los SWCNTs comerciales (negro) y de la díada **74** (rojo). Ampliación de la banda D.

d) Análisis termogravimétrico (ATG)

El ATG es una técnica que nos permite calcular el contenido relativo de un fragmento orgánico unido covalentemente a la superficie del nanotubo de carbono en una muestra determinada.¹⁵⁰ Consiste en someter la muestra a un proceso de calentamiento controlado, midiendo la pérdida de masa asociada a

[150] S. Campidelli, C. Sooambar, E. Lozano Diz, C. Ehli, D. M. Guldi and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12544.

este calentamiento. Este proceso puede ser realizado tanto bajo atmósfera inerte como oxidante.

En primer lugar, se llevaron a cabo los análisis de los compuestos de referencia SWCNTs HiPco y la cianina **71** para, a continuación, estudiar el comportamiento de la díada **74** (Figura 58). El análisis de pureza de los SWCNTs usado para la síntesis de la díada **74**, se llevó a cabo bajo ambiente oxidante (aire), revelando una pureza del 81 %, con un 19 % de impurezas de hierro (catalizador del proceso de síntesis de los nanotubos). Al realizar el análisis de estos bajo atmósfera inerte, los SWCNTs mostraron un comportamiento estable, sin mostrar pérdidas de masa apreciables en el rango de temperatura estudiado (100-900 °C). Por ello, se asume que a esta temperatura bajo atmósfera inerte, todos los fragmentos orgánicos se habrán eliminado mientras que el esqueleto del nanotubo seguirá estable.

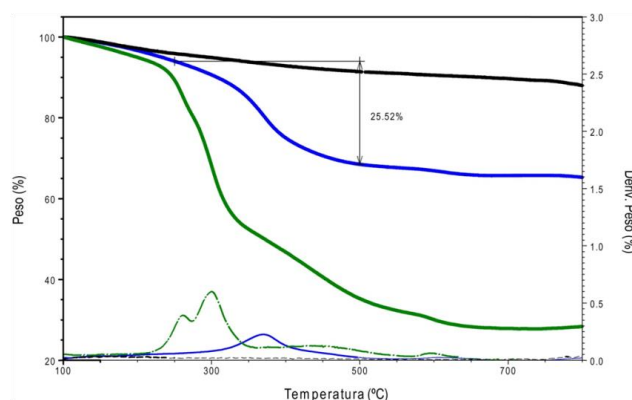


Figura 58. Análisis termogravimétrico de los SWCNTs HiPCO comerciales (negro), de la cianina **71** (verde) y de la díada **74** (azul) bajo atmósfera inerte.

En el análisis ATG realizado en las mismas condiciones que los SWCNTs comerciales de la cianina **71**, se puede apreciar que esta comienza a descomponer en torno a 250 °C, observándose la mayor pérdida de masa a 300 °C. Al llevar a cabo el análisis de la díada **74**, se aprecia una pérdida de masa del 25 % a 380 °C. Esta pérdida de masa se produce a distinta temperatura que la cianina libre, poniendo de manifiesto una mayor estabilidad del residuo anclado al nanotubo, lo que indica una posible unión covalente en la díada (cianina/SWCNTs). El cálculo estimado realizado a partir de la pérdida de masa del 25 %, se corresponde con una proporción de 250 átomos de carbonos por cada fragmento orgánico (cianina).

e) Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante la espectroscopia XPS se puede obtener un análisis semicuantitativo de los elementos que se encuentran en la superficie de los nanotubos de carbono, así como de la abundancia relativa en la que se encuentran.¹⁵¹ De esta manera, al realizar dicho análisis en la díada **74**, su espectro muestra la presencia de carbono en un 93 %, oxígeno en un 5.5 % y nitrógeno en 1.5 % (Figura 59).

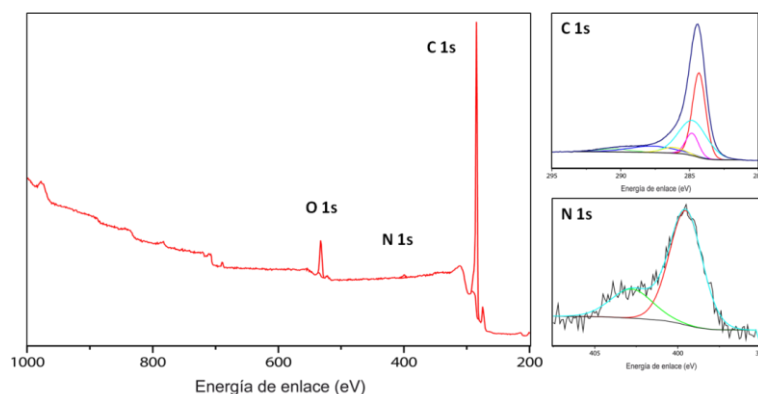


Figura 59. Espectro XPS de la díada **74** y deconvolución de los picos C 1s y N1s.

El pico C 1s, que aparece a 284.4 eV, corresponde a los átomos de carbono que forman la estructura de la díada **74**, deconvolucionándose en cinco diferentes contribuciones pertenecientes a los C sp^2 de las paredes de los nanotubos, sus transiciones $\pi-\pi^*$, los átomos C sp^3 (observándose una mayor contribución que en los SWCNTs comerciales), o los enlaces C-O presentes en la estructura de la cianina. Por otra parte, el pico O 1s (532.6 eV) corresponde a la energía de enlace de los C-O presentes en el derivado del fragmento cianina, que suele llevar asociado una pequeña contribución de oxígeno proveniente de la contaminación en la superficie a lo largo del proceso de funcionalización de los SWCNTs.

Es de especial importancia la aparición del pico N 1s a 399.6 eV,¹⁵² pico que no aparece en los análisis de los SWCNTs comerciales, y que confirma la

[151] S. Utsumi, H. Honda, Y. Hattori, H. Kanoh, K. Takahashi, H. Sakai, M. Abe, M. Yudasaka, S. Iijima and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5572.

[152] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin and N. M. D. Brown, *Carbon* **2005**, *43*, 153.

presencia de la cianina en la muestra. Este pico se deconvoluciona en dos picos diferentes que pueden ser atribuidos a la energía de enlace de los C-N de los grupos ciano (399.5 eV), y al C-N cargado positivamente que se encuentra en el contraión tetrabutilamonio (402.9 eV).

f) Microscopias de fuerza atómica y transmisión electrónica (AFM y TEM).

Por último, mediante las técnicas de AFM y TEM, se ha realizado el análisis de la morfología de la díada **74**, obteniéndose evidencias de la desagregación y dispersión de los SWCNTs al ser funcionalizados covalentemente.¹⁵³

Así, mediante AFM de los SWCNTs HiPco comerciales, se observa la presencia mayoritaria de agrupaciones de nanotubos apilados de hasta 16 nm de altura, mientras que en la muestra analizada de la díada **74**, se observan agrupaciones más pequeñas. Estas agrupaciones tienen mayoritariamente una altura de 6 nm que, en algunos casos, llegan a ser entre 2 y 3 nm (Figura 60).

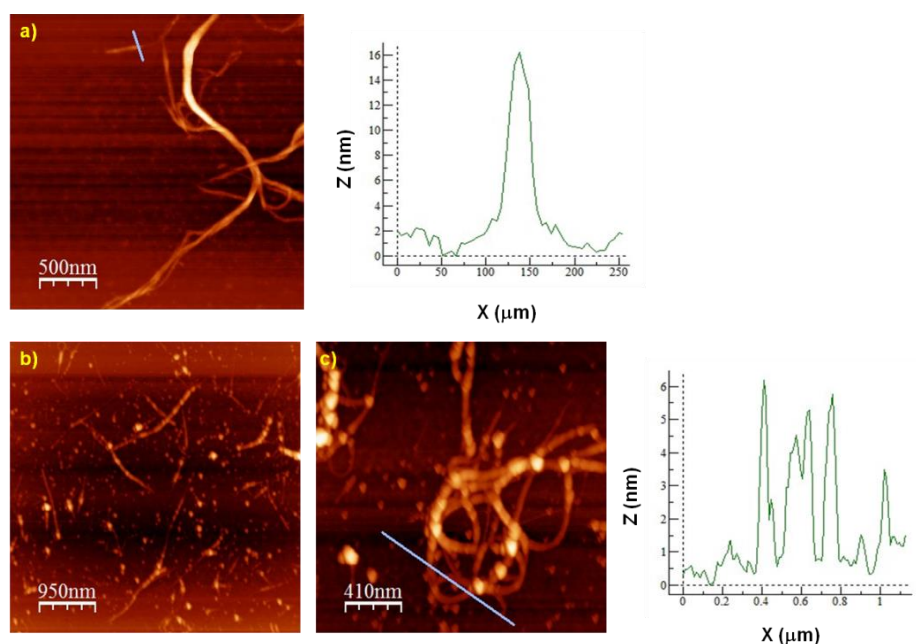


Figura 60. Imágenes AFM de a) SWCNTs comerciales, b) díada **74** y el perfil de alturas de cada uno de ellos.

[153] C. Oelsner, M. A. Herrero, C. Ehli, M. Prato and D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18696.

Para complementar el análisis realizado mediante AFM, se llevó a cabo microscopía TEM. Las fotos obtenidas mediante esta técnica confirman que la funcionalización covalente de los SWCNTs¹⁴⁶ a través de la cianina, provoca una desagregación de los nanotubos en el material (Figura 61). Por ello, se pueden observar apilamientos formados por un menor número de nanotubos que los observados en los SWCNTs comerciales.

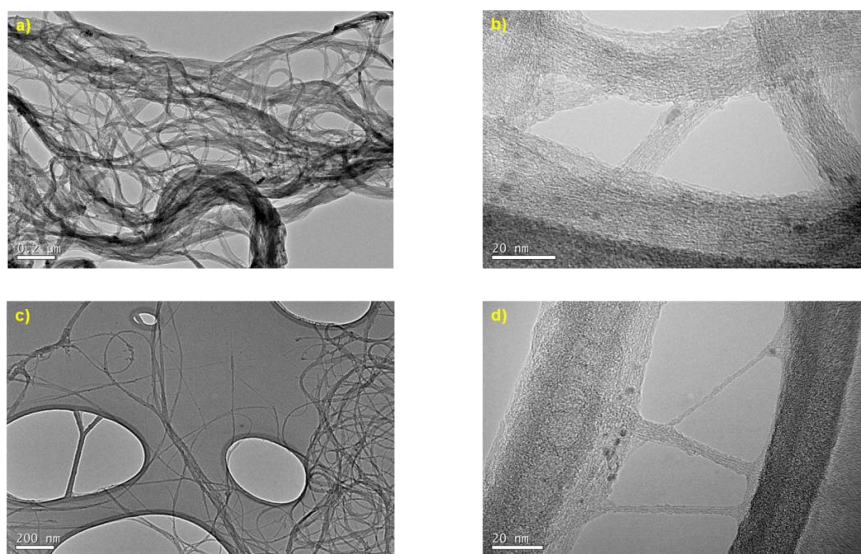


Figura 61. Imágenes TEM de a) y b) SWCNTs HiPco comerciales (barra de escala izquierda: 200 nm, derecha 20 nm); c) y d) **74** (barra de escala izquierda: 200 nm, derecha: 20 nm).

3.2.1.3 DÍADA CIANINA-SUBFTALOCIANINA

Con el objetivo de ampliar la excelente capacidad de absorción de luz mostrada por la cianina, nos propusimos la síntesis de una nueva díada D-A, empleando en este caso como fragmento aceptor otro colorante orgánico adicional a la cianina. Para este fin, hemos utilizado un fragmento subftalocianina debido a la absorción que presenta en el rango del visible. De esta manera, el conjunto de propiedades de absorción de ambas moléculas se complementan, cubriendo así una mayor extensión del espectro de emisión de la luz solar. Este trabajo ha sido llevado a cabo en colaboración con el grupo del Prof. Tomás Torres de la Universidad Autónoma de Madrid.

3.2.1.3.1 Síntesis

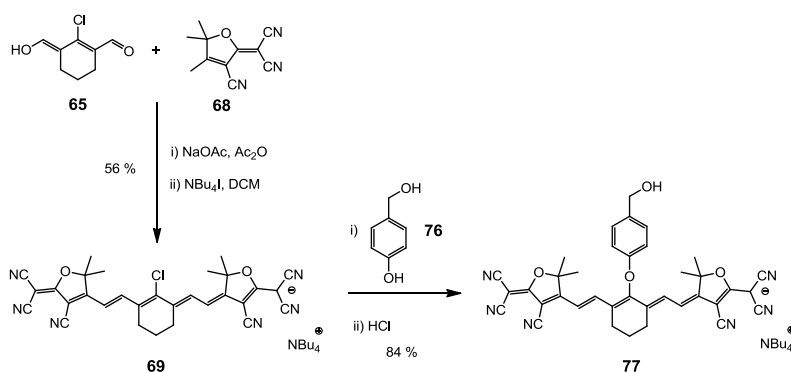
Hemos llevado a cabo la síntesis de una nueva díada D-A en dónde una cianina “heptametino” aniónica, actúa como fragmento dador, y como aceptor se ha usado una cloro-subftalocianina sustituida con átomos de fluor en las posiciones periféricas (**75**)¹⁵⁴. La naturaleza de los sustituyentes periféricos de las subftalocianinas modifican de gran manera la capacidad electrónica de estas,¹⁵⁵ siendo en el caso de **75**, los átomos de fluor los causantes de su capacidad electroaceptora. La elección de este fragmento aceptor se debe a su excelente capacidad de absorción de luz en el rango del visible, complementando de esta manera la absorción mostrada por la cianina.

La síntesis de la díada cianina-subftalocianina (Cy-SubPc) se ha llevado a cabo mediante una sustitución nucleófila axial sobre el átomo de cloro de la SubPc **75**. Para ello es necesaria la preparación de una nueva cianina **77**, la cual está funcionalizada con un grupo hidroxilo.

La formación de **77**, se lleva a cabo a partir de la cianina clorada **69** mencionada anteriormente (Esquema 10). Esta, a su vez, es preparada a partir de **65** y **68**, mediante una doble reacción de Knoevenagel. A través de la sustitución del alcohol 4-hidroxibencílico **76** sobre **69**, en DMF a temperatura ambiente, se obtiene mediante purificación por precipitación en pentano, la cianina **77** con un rendimiento del 84 % como un sólido de color verde (Esquema 13). En este caso, es muy importante controlar la cantidad de base (NaH) presente en la reacción para que sólo los protones más ácidos, los de los grupos hidroxílicos unidos directamente al anillo de benceno, sean desprotonados evitando así productos secundarios de la reacción de sustitución mediante el OH bencílico.

[154] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, B. del Rey, T. Torres, G. Mark, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, J. G. MacDonald and R. S. Nohr, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2547.

[155] D. Gonzalez-Rodriguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, M. A. Herranz and L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6301.

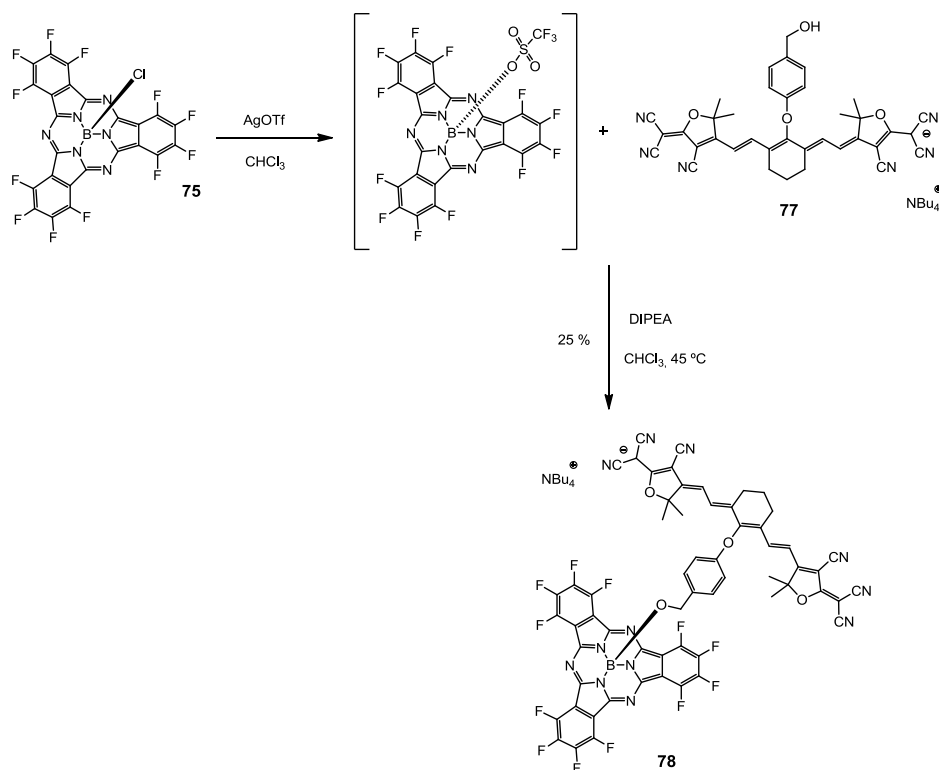


Esquema 13. Sustitución del átomo de cloro de la cianina **69** por el alcohol 4-hidroxibencílico **76** para la obtención del derivado **77**.

En general, para la variación estructural en posición axial de las SubPc, el método más utilizado ha sido el de reemplazar el átomo de Br o Cl por nucleófilos tales como alcoholes, obteniendo así el éster borónico correspondiente.^{104c,154} Debido a las altas temperaturas que son necesarias para estos métodos de síntesis y la poca selectividad observada, recientemente se ha desarrollado en el grupo de Torres¹⁵⁶ una nueva ruta sintética para la sustitución del átomo en posición axial de una manera general, sencilla, que ofrece una gran versatilidad y usando condiciones de reacción más suaves. Y este método es el que ha sido utilizado para la síntesis de la díada Cy-SubPc **78**.

Consiste en una reacción “one-pot” que sustituye el átomo de Cl en posición axial de la SubPc **75** por un nucleófilo (cianina **77**), mediante la formación de un intermedio catiónico (SubPc⁺) activado a través del anión triflato (OTf). La formación de este intermedio activado se realiza mediante triflato de plata, y es esencial para que la sustitución nucleófila pueda llevarse a cabo a temperaturas suaves (45 °C), evitando así la descomposición de **75**. La díada **78** es obtenida con un 25 % de rendimiento como un sólido negro (Esquema 14).

[156] J. Guilleme, D. González-Rodríguez and T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3506.



Esquema 14. Síntesis de la díada Cy-SubPc **78**, mediante sustitución axial del átomo de Cl de **75** mediante la cianina **77**, a través del intermedio triflato.

Todos los compuestos fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas habituales.

La estructura de **77** se confirma mediante el espectro de ¹H-NMR, a través de la señal de los protones del carbono bencílico que aparece como un singlete a 4.39 ppm, dos dobletes correspondientes a los cuatro protones del sistema *para*-aromático (7.22 y 6.91 ppm con *J*=9 Hz), y dos dobletes correspondientes a los cuatro protones de los dobles enlaces existentes entre las unidades de tricianofurano (7.67 y 5.96 ppm con *J*=15 Hz) (Figura 62). Si se comparan las señales del sistema *para*-aromático de **77**, con el de la cianina **71**, se observa un desplazamiento hacia menor campo de las señales de los protones que están más cerca del grupo hidroxilo (**77**: 7.22 ppm vs. **71**: 7.87 ppm), poniendo de manifiesto el cambio de funcionalización sufrido, quedando los otros dos protones del anillo aromático sin apenas cambio.

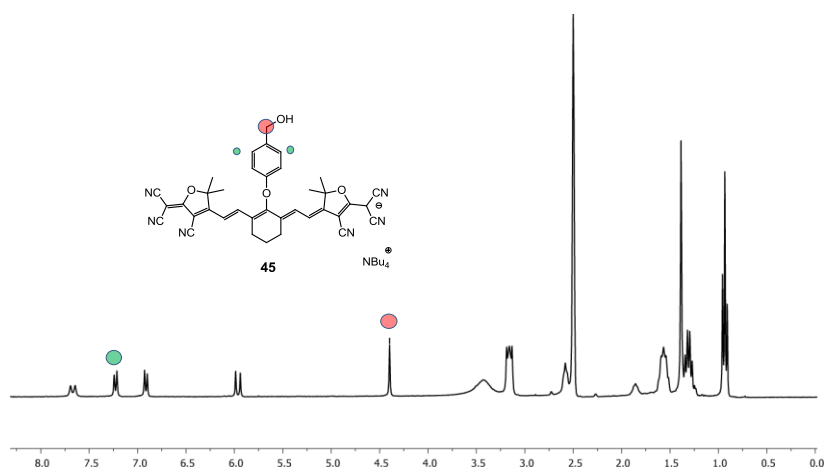


Figura 62. Espectro de ^1H -NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz) de **77**. Protones del anillo para-arómico desplazados respecto a la cianina **71** (en verde), y protones bencílicos (en rojo).

La estructura de la díada **78** se confirma mediante el espectro de ^1H -NMR y espectrometría de masas de alta resolución, mostrando el pico correspondiente al ión molecular $[\text{M}]^-$: 1473.5082 (calculado para $\text{C}_{77}\text{H}_{64}\text{BF}_{12}\text{N}_{13}\text{O}_4^-$: 1473.5112).

Es importante señalar que al comparar el espectro de ^1H -NMR de la díada **78** frente a la cianina **77**, se observa cómo la señal de los protones bencílicos de la cianina se ve afectada por la unión a la subftalocianina desplazándose de 4.39 a 2.49 ppm (Figura 63). Este desplazamiento es característico en las sustituciones axiales de SubPc y confirma, a su vez, la estructura de **77** (la sustitución nucleófila en la posición axial de la SubPc se lleva a cabo desde la cianina **77** a través del alcohol bencílico, y no desde el unido directamente al anillo de benceno).

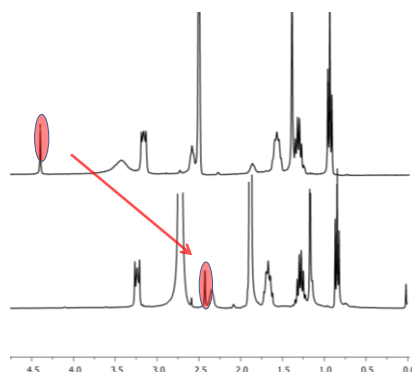


Figura 63. Comparación de espectros de ^1H -NMR de la cianina **77** (arriba) y la díada **78** (abajo), mostrando el efecto de desplazamiento de los protones bencílicos provocado por la subftalocianina.

3.2.1.3.2 Propiedades ópticas

El espectro de absorción de la díada **78**, realizado en benzonitrilo, muestra la suma de las absorciones de los espectros de las unidades que las componen: SubPc **75** y Cy **78**. De este modo, se observan las bandas características de la cianina con un máximo de absorción a 903 nm, observándose también tres bandas más débiles a 275, 423 y 476 nm. Por otra parte, se observa otro máximo a 571 nm correspondiente al fragmento subftalocianina (Figura 64). Cabe destacar el elevado coeficiente de extinción molar mostrado por los dos máximos (571 nm $\sim 70000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ y 903 nm $\sim 200000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), mostrando así la díada una fuerte absorción en un amplio rango del espectro UV-Vis e IR-cercano (desde 300 a 1000 nm).

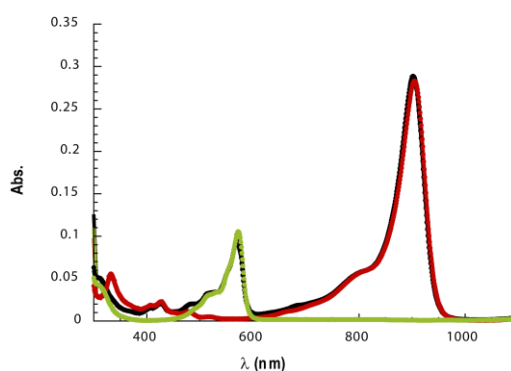


Figura 64. Espectros de absorción realizados en benzonitrilo a temperatura ambiente de la SubPc **75** (verde), de la Cy **77** (rojo) y la díada Cy-SubPc **78** (negro).

3.2.1.3.3 Estudio fotofísico

El estudio fotofísico se ha llevado a cabo en el grupo del Prof. Dirk Guldi en la Universidad de Erlangen, Alemania.

El estudio del comportamiento fotofísico en disolución de la díada **78**, así como los compuestos de referencia **75** y **77**, se realizó mediante experimentos de fluorescencia y espectroscopia de absorción con resolución temporal, usando benzonitrilo como disolvente.

En primer lugar, se llevaron a cabo experimentos de fluorescencia de los tres compuestos para estudiar una posible comunicación electrónica entre los fragmentos que forman la díada **78**. Para estudiar el comportamiento de la SubPc **75** y de la díada **78**, se utilizó una longitud de onda de excitación de 560 nm. Bajo estas condiciones, el compuesto **75** mostró un máximo de emisión a 583 nm, con un rendimiento cuántico de 0.58 y un tiempo de vida de 3.2 ns. Al realizar el mismo experimento con la díada **78**, la emisión de la SubPc se ve disminuida al 0.008, mostrando tiempo de vida menores a 0.1 ns y una desactivación de la fluorescencia en la díada (Figura 65a). Seguidamente, se estudió la fluorescencia del fragmento cianina **77** a una λ de excitación de 800nm, mostrando un máximo de emisión a 925 nm con un rendimiento cuántico del 0.21. Bajo estas condiciones, **78** muestra una desactivación de esta emisión reduciendo el rendimiento cuántico al 0.07 (Figura 65b). Estos experimentos, por tanto, sugieren la existencia de una desactivación del estado excitado de la díada mediante una posible transferencia electrónica.

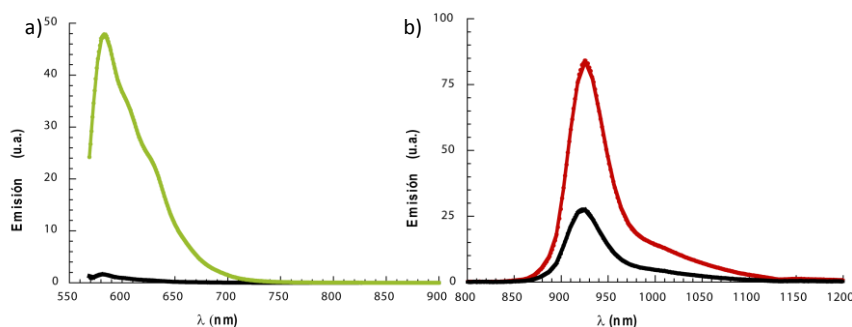


Figura 65. Espectros de emisión de fluorescencia de a) **75** (verde) y **78** (negro) a una λ de excitación de 560 nm y b) de **77** (rojo) y **78** (negro) a una λ de excitación de 800 nm, realizados en benzonitrilo.

Para confirmar esta posible transferencia electrónica entre los dos fragmentos de la díada, se llevaron a cabo experimentos mediante espectros de absorción con resolución temporal usando benzonitrilo como disolvente. Al igual que en los experimentos de fluorescencia, estos se llevaron a cabo a diferentes λ de excitación.

En primer lugar, se realizó el estudio de la SubPc **75** y la díada **78** a 560 nm. Al irradiar **75** a esta longitud de onda, se genera el estado excitado singlete con máximos a 430, 615, 755, 825, 910 y 1070 nm y mínimos a 515, 560 y 630 nm. El estado singlete se desactiva mediante un cruce intersistémico formando el estado excitado triplete con máximos de 460 y 645 nm y un mínimo de 560 nm.¹⁵⁵ Al irradiar la díada **78** a esta misma longitud de onda, en primer lugar, se observan los mismos máximos observados para el estado excitado singlete de **75**. A continuación, en vez de observar la formación del estado excitado triplete de **75**, a medida que el estado singlete decae, nuevas transiciones comienzan a desarrollarse. Estas nuevas transiciones aparecen tanto en el rango visible (máximos: 460, 505, 520, y 620 nm; mínimos: 495 y 560 nm), como en el IR-cercano (máximos: 622, 660 y 730 nm; mínimo: 890 nm) (Figura 66). Basándonos en estudios espectroelectroquímicos previos realizados de **43** y **45**, estas nuevas transiciones pueden asignarse a la formación de la especie reducida de **75** (SubPc^{•-}) y oxidada de **77** (Cy^{•+}). Estos experimentos confirman, por tanto, que cuando la díada **78** se irradia a 560 nm, se produce una ET desde el fragmento Cy al fragmento SubPc, formando un estado CS (Cy^{•+}-SubPc^{•-}) cuyo tiempo de vida es de 215 ps.

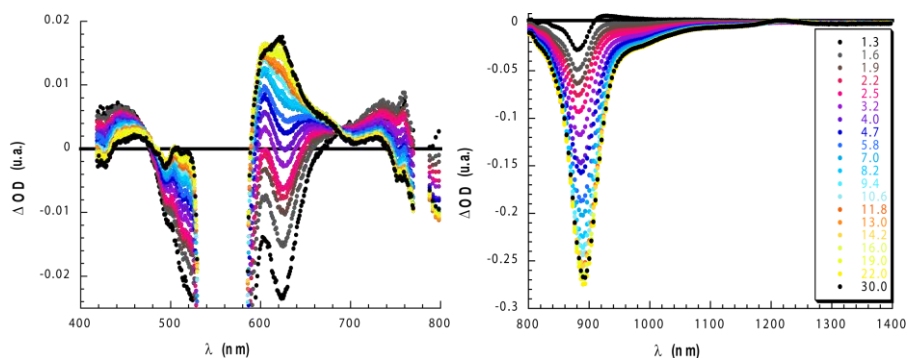


Figura 66. Espectros de absorción con resolución temporal de la díada **78**, realizado en benzonitrilo a una λ de excitación de 560 nm.

Mediante la fotoexcitación de **77** y **78** a 387 nm, se deduce que el proceso PET que se lleva a cabo en la díada, se produce mediante un mecanismo en el que sólo el estado excitado singlete inferior de la Cy participa en la formación del estado CS (Figura 67). Los estados excitados singletes superiores, al contrario que pasaba en las díadas **72** y **73**, se desactivan rápidamente hacia el estado singlete inferior sin observarse una ET desde estos.

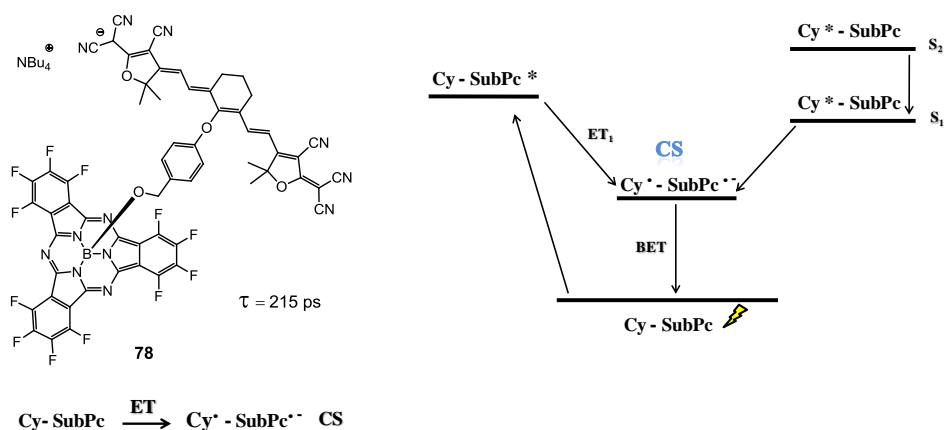


Figura 67. Diagrama de niveles energéticos del proceso PET que muestra la díada **78** con la correspondiente formación del estado CS.

PARTE EXPERIMENTAL

3.3 PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1 TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS

- *Cromatografía en capa fina*: la evolución de las reacciones se ha seguido mediante cromatografía en capa fina utilizando cromatofolios Merck (DC-Alufolien, kieselgel 60 F254) de 0.2mm de espesor. Para el revelado se ha utilizado, según los casos, luz ultravioleta de 254 ó 366nm.

- *Purificación de mezclas de reacción*: se ha llevado a cabo por cromatografía en columna sobre gel de sílice (Merck, kieselgel 60, 230-240 mesh o Scharlau 60, 230-240 mesh) utilizando la técnica de media presión. Los derivados de C₆₀ y C₇₀ se purificaron posteriormente por sucesivos ciclos de precipitación y centrifugación.

- *Reacciones en atmósfera inerte*: para las reacciones en las que es necesaria atmósfera inerte se ha utilizado argón.

- *Disolventes*: los disolventes utilizados se han purificado y secado siguiendo los métodos habituales en cada caso.¹⁵⁷

- *Reactivos*: los reactivos utilizados, tanto orgánicos como inorgánicos, se han obtenido de diferentes casas comerciales. En particular los nanotubos de carbono empleados (SWCNTs HiPco) fueron comprados a Unydin (lote P0261, pureza > 81%, longitud 100-1000 nm, diámetro 0,8-1,2 nm).

- *UV-vis*: las medidas de UV-Vis se han llevado a cabo con un espectrofotómetro Varian Cary 50 o con un equipo Shimadzu UV-Vis-NIR 3200.

- *Espectroscopia infrarroja*: los espectros de IR se han registrado en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 equipado con dispositivo de ATR.

- *Espectroscopia de resonancia magnética nuclear*: los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C se han realizado en equipos Bruker Avance-300 a 298 K utilizando disolventes parcialmente deuterados como referencia. Las constantes de acoplamiento (*J*) se expresan en Hz y los desplazamientos

[157] W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, 1997.

químicos (δ) en ppm. Las multiplicidades se expresan de la siguiente forma: s = singlete, d = doblete, t = triplete, m = multiplete, dd = doble doblete.

- *Espectrometría de masas*: los espectros de masas han sido realizados con un espectrómetro HP1100EMD, con ionización por electrospray (ESI), o MALDI-TOF (espectrómetro BRUKER-REFLEX, utilizando matriz ditranol en todos los casos) en el servicio de masas de la Universidad Complutense de Madrid y en el Servicio Interdepartamental de Investigación (Sidi) de la Universidad Autónoma de Madrid.

- *Espectroscopia Raman*: se empleó un equipo Renishaw in via Microscope del grupo del Prof. Langa en la Universidad de Castilla La Mancha, registrando los espectros a temperatura ambiente e irradiando con un láser de 785 cm^{-1} .

- *Análisis termogravimétrico (ATG)*: para estudiar la descomposición térmica de los productos se empleó un equipo TA TGA Q500 con O_2 como atmósfera oxidante y N_2 como atmósfera inerte. La muestra (aproximadamente 0.5 mg) se introdujo en un crucible de platino y, tras estabilizar la temperatura a 90°C , se aumentó ésta con un gradiente de 10°C/min hasta los 1000°C .

- *Voltamperometría cíclica*: las medidas voltamperométricas de los compuestos se han realizado con un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT30, equipado con un software de análisis electroquímico GPES para Windows versión 4.8. Las medidas se realizaron en una célula de doble pared Metrohm EA 876-20. Como electrodo de trabajo se ha usado un disco de carbono vitrificado (GCE) (Metrohm 6.0804.010), como contraelectrodo se empleó uno de punta de platino, y como electrodo de referencia uno de Ag/Ag^+ . Antes de la medida de cada voltamperograma se hizo pasar una corriente de argón durante 15 minutos. Tras cada medida la superficie del electrodo de trabajo se pulió con alúmina de $0.3\text{ }\mu\text{m}$. Como electrolito soporte se empleó Bu_4NClO_4 (0.1 M).

- *Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)*: los experimentos de AFM se han llevado a cabo en un microscopio SPN Nanoscope III A, operando en modo “tapping” y con una punta RTESPA (Veeco) a una frecuencia de 235 KHz, en el Centro Nacional de Microscopia Electrónica en la Universidad Complutense de Madrid. Para la adquisición de las imágenes, se depositó una gota de disolución de la muestra en el disolvente adecuado sobre un soporte de mica. Este soporte se observa directamente con el microscopio de fuerza atómica una vez se ha secado el disolvente.

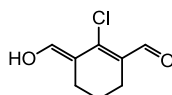
- *Microscopia de transmisión electrónica (TEM)*: para llevar a cabo estos experimentos, los equipos empleados han sido un JEOL JEM 2100, con voltaje de aceleración de 200 kV, en el Centro Nacional de Microscopia Electrónica en la Universidad Complutense de Madrid. Para registrar las imágenes, se depositó una gota de la muestra en disolución sobre una rejilla de carbono, que se observa tras el secado del disolvente.

- *Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)*: los análisis por XPS se realizaron en un espectrofotómetro SPECS 55004361 con fotones de aluminio no monocromáticos (200 W – 12 kV) como fuente de excitación, en el servicio de XPS del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Los análisis semicuantitativos se calcularon en base a la señal C1s (284.3 eV). La muestra se introdujo en forma de lentejas de 8 mm de diámetro.

- *Medidas fotofísicas*: el estudio fotofísico ha sido realizado en la Universidad de Erlangen (Alemania) en el grupo del Prof. D. M. Guldi. Los estudios de fotólisis de destello en la escala del picosegundo fueron llevados a cabo empleando un láser Nd:YAG pulsado (anchura del láser: 18 ps, 2-3 mJ/pulso), modelo YG-501DP de Quantel. Los estudios de fotólisis de destello en la escala del nanosegundo se realizaron empleando un láser Nd:YAG (532 nm, anchura de pulso 6 ns, 5-10 mJ/pulso) de Quanta-Ray CDR o un Molelectron UV-400 (337.1 nm, anchura de pulso 8 ns, 1 mJ/pulso), en una geometría de excitación inversa. La respuesta fue digitalizada con un digitalizador programable Tektronix 7912 AD. Los experimentos de radiólisis de pulso se llevaron a cabo empleando un acelerador electrónico lineal, modelo TB-8/16-1S. Los espectros de absorción electrónica se registraron en un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic Array. Los espectros de emisión se realizaron en un espectrofluorímetro SLM 8100. Los espectros de fluorescencia en estado transitorio se registraron con un espectrofotómetro Horiba FluoroMax3 en la región del visible y Horiba FluoroLog3 con detector IGA Symphony (5121 1 μ m) en el NIR.

3.3.2 DÍADAS CIANINA-FULLERENO

2-cloro-1-formil-3-hidroximetilen-1-ciclohexeno (**65**)¹³⁷

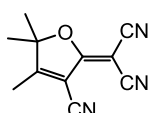


A 6.4 mL (0.08 mol) de dimetilformamida se le añade gota a gota POCl_3 (7.5 mL, 0.08 mol) a 0 °C bajo atmósfera de argón. Una vez disuelto, se añade poco a poco ciclohexanona **64** (2.1 mL, 0.02 mol) manteniendo la disolución a 0 °C. La mezcla se deja con agitación a 0 °C en atmósfera de argón durante 30 minutos. A continuación, se calienta a 80 °C durante 3 horas. Una vez que la disolución alcanza temperatura ambiente, el crudo se precipita sobre agua con hielo. El precipitado obtenido se filtra y se lava varias veces con agua fría. El sólido se purifica mediante recristalización de acetona, obteniéndose **65** como un sólido amarillo.

Rendimiento: 75 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz) δ 10.88 (s ancho, 1H), 8.88 (s ancho, 1H), 3.34 (s ancho, 1H), 2.35 (t, $J = 6$ Hz, 4H), 1.61-1.53 (m, 2H) ppm.

2-dicianometilen-3cyano-4, 5, 5-trimetil-2, 5-dihidrofurano (**68**)¹³⁸



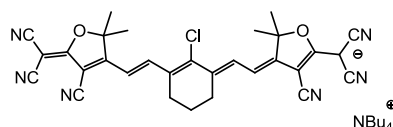
Una disolución de 3-hidroxy-3-metilbutan-2-ona **66** (1.06 mL, 9.38 mmol), malononitrilo **67** (1.3 g, 19.70 mmol) y sodio (cantidad catalítica) en etanol anhídrido (2 mL) se irradia en el microondas a 90 °C durante 15 minutos. El crudo se hace precipitar en EtOH absoluto a 0 °C. A continuación, se filtra y se lava con EtOH frío varias veces. El producto obtenido se purifica mediante recristalización en EtOH, obteniéndose **68** como un sólido amarillo claro.

Rendimiento: 88 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ , 2.37 (s, 6H), 1.63 (s, 3H) ppm.

FTIR (KBr) ν : 2992, 2228, 1614, 1591, 1560, 1390, 1211, 1104, 988 cm^{-1} .

Cianina aniónica **69**



A una disolución de clorobisaldehído **65** (217 mg, 1.26 mmol) y triciano furano **68** (502 mg, 2.52 mmol) en anhídrido acético (20 mL), se añade acetato sódico (360 mg, 2.65 mmol) y se calienta a 150 °C durante 30 minutos. La mezcla se deja alcanzar temperatura ambiente y se hace precipitar con una disolución de carbonato sódico. El precipitado obtenido se purifica mediante columna cromatográfica (gel de sílice, DCM-MeOH 9:1) obteniéndose el producto como sal sódica. El crudo se disuelve en diclorometano y se le añade NBu_4I (1 equiv.). Se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. La disolución se lava con agua (3x30 mL) y se seca con MgSO_4 , obteniéndose **69** como un sólido verde.

Rendimiento: 56 %.

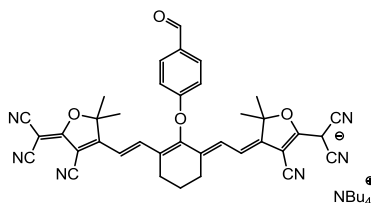
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz) δ 8.20 (d, J = 12 Hz, 2H), 6.08 (d, J = 12 Hz, 2H), 3.19-3.13 (m, 8H), 2.60-2.56 (m, 4H), 1.78-1.73 (m, 2H), 1.58 (s, 12H), 1.58-1.51 (m, 8H), 1.33-1.24 (m, 8H), 0.93 (t, J = 7 Hz, 12H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 75 MHz) δ 176.4, 166.9, 145.8, 139.4, 127.6, 118.0, 115.2, 114.4, 114.3, 107.1, 95.4, 82.6, 57.5, 57.4, 57.3, 54.8, 45.0, 26.1, 25.8, 22.9, 20.4, 19.1, 13.4 ppm.

MS (ESI $-$) m/z : calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{ClN}_6\text{O}_2^-$ = 533.1 $[\text{M}]^-$; experimental = 533.1 $[\text{M}]^-$.

FTIR (KBr) ν : 2210, 1131, 1092 cm^{-1} .

Cianina 71



A 4-(1,3-dioxan-2-yl)fenol **70** (87.7 mg, 48 mmol) disuelto en DMF (20mL) bajo atmósfera de argón, se le añade NaH 60 % (21 mg, 53 mmol), manteniendo en agitación 30 minutos a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se añade sobre esta, poco a poco, el compuesto **69** (315 mg, 40 mmol) disuelto en DMF (20 mL). La disolución se deja en agitación 6 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón. Se enfría en un baño de hielo y se añade HCl (1mL). El sólido verde resultante se filtra, se redissuelve en diclorometano y se lava con agua y Na₂CO₃. La fase orgánica se seca con MgSO₄ y se purifica mediante precipitación en pentano, obteniéndose **71** como un sólido verde.

Rendimiento: 75 %.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ 9.87 (s, 1H), 7.87 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 15 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 5.99 (d, *J* = 15 Hz, 2H), 3.18-3.13 (m, 8H), 2.63-2.60 (m, 4H), 1.91-1.87 (m, 2H), 1.57-1.54 (m, 8H), 1.39 (s, 12H), 1.39-1.29 (m, 8H), 0.97 (t, *J* = 7 Hz, 12H) ppm.

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ 191.4, 176.3, 166.5, 163.3, 159.3, 136.4, 132.0, 130.7, 122.7, 115.5, 115.3, 114.4, 114.0, 106.3, 95.2, 82.6, 57.6, 57.5, 57.4, 44.8, 26.1, 23.8, 23.0, 20.6, 19.2, 13.5 ppm.

MS (ESI -) *m/z* : calculado para C₃₇H₂₇N₆O₄⁻ = 619.2 [M]⁻; experimental = 619.0 [M]⁻.

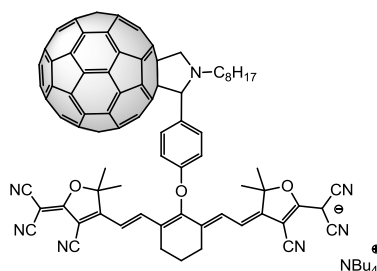
FTIR (KBr) ν : 2209, 1688, 1086, 1045 cm⁻¹.

UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) : 896 (300000) nm.

Díadas cianina-fullereno **72** y **73**

A una disolución de C_{60} (para el compuesto **72**) o C_{70} (para el compuesto **73**) (0.20 mmol) en clorobenceno, se le añade *N*-octilglicina (0.07 mmol) y la cianina **71** (0.07 mmol). Se calienta a reflujo durante 3 horas. A continuación se evapora el disolvente, y el sólido se purifica mediante columna cromatográfica de gel de sílice (tolueno y posteriormente DCM-MeOH 9:1). El producto se redissuelve en la mínima cantidad de diclorometano y se precipita con pentano, obteniéndose **72** y **73** como sólidos verdes.

Díada **72**:



Rendimiento: 70 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz) δ 7.76-7.60 (m, 4H), 7.00-6.93 (m, 2H), 5.91 (d, $J = 15$ Hz, 2H), 5.12-5.07 (m, 2H), 4.12 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 3.18-3.13 (m, 8H), 2.59-2.52 (m, 4H), 1.87-1.81 (m, 2H), 1.59-1.53 (m, 8H), 1.37-1.27 (m, 20H), 0.93 (t, $J = 9$ Hz, 12H) ppm.

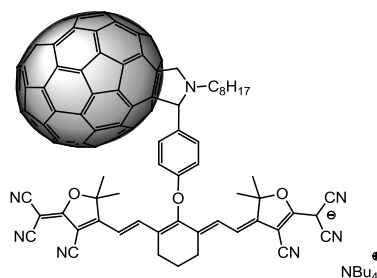
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 125 MHz) δ 175.9, 166.4, 160.7, 158.9, 156.8, 154.2, 153.6, 147.6, 147.5, 147.3, 147.3, 147.2, 146.9, 146.9, 146.8, 146.8, 146.7, 146.6, 146.5, 146.4, 146.3, 146.1, 146.0, 145.9, 145.7, 145.6, 145.5, 145.5, 145.4, 145.3, 145.2, 145.0, 144.8, 144.6, 144.4, 143.9, 143.8, 143.3, 143.3, 143.3, 142.9, 142.8, 142.7, 142.4, 142.3, 142.1, 142.0, 141.9, 141.8, 141.5, 141.4, 141.2, 140.8, 140.3, 140.3, 140.3, 140.2, 140.2, 139.4, 137.1, 135.9, 135.5, 135.4, 130.2, 122.8, 116.1, 116.1, 116.0, 115.2, 115.1, 115.1, 114.4, 114.4, 114.3, 113.5, 105.9, 94.8, 80.5, 76.6, 68.5, 65.8, 57.5, 52.0, 45.1, 31.3, 28.9, 28.7, 27.5, 27.0, 26.3, 26.1, 23.7, 23.0, 22.1, 20.6, 19.1, 14.0, 13.4 ppm.

HRMS (ESI ⁻) m/z : calculado para $C_{106}H_{46}N_7O_3^- = 1465.3699$ [M]⁻;
experimental = 1465.3575 [M]⁻.

FTIR (KBr) ν : 2207, 1084, 1043, 523 cm^{-1} .

UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) : 896 (270000), 420 (20000), 320 (45000) y
256 (12400) nm.

Díada **73**:



Rendimiento: 40 %.

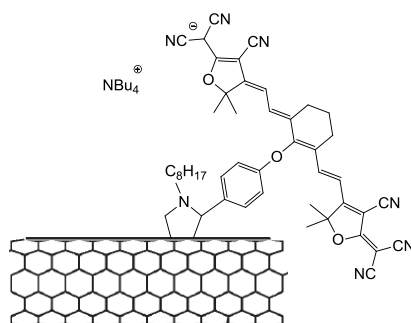
HRMS (ESI ⁻) m/z : calculado para $C_{116}H_{46}N_7O_3^- = 1585.3700$ [M]⁻;
experimental = 1585.3689 [M]⁻.

FTIR (KBr) ν : 2210, 1085, 1047, 838, 517 cm^{-1} .

UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) : 896 (250000), 525 (6000), 476 (18600),
397 (32000), 259 (24000), 236 (15500) nm.

3.3.3 DÍADA CIANINA-NANOTUBO DE CARBONO

Díada cianina-SWCNT **74**



A una suspensión de 20 mg de SWCNT en 10 mL de *o*-DCB, se le añade *N*-octilglicina (20 mg) y la cianina **71** (20 mg). La mezcla se sonica en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos y posteriormente se calienta a 160 °C durante 1h bajo irradiación microondas. A continuación, la suspensión obtenida se filtra sobre una membrana de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) de 0.2 μm de diámetro de poro. El sólido negro obtenido se lava varias veces con *o*-DCB, DCM y MeOH (sonicando, centrifugando y filtrando de nuevo) hasta que la disolución filtrada es incolora, obteniéndose **74** como un sólido negro.

FTIR (KBr) ν : 2900 (C-H stretching), 2226 (CN), 1592 (vibración C-H en el plano) cm^{-1} .

UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) : 896 nm.

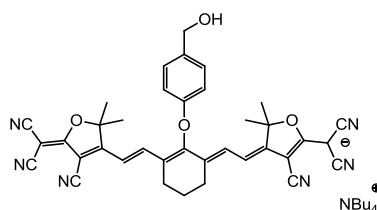
TGA (pérdida de masa y temperatura de descomposición): 24.2 % a 370 °C y 1.9 % a 615 °C (descomposición térmica de los iones de la cianina).

Raman: $I_D/I_G = 0.1$.

XPS (% atómico): C (284.6 eV) = 93.3, O (532.3 eV) = 5.5, N (399.5 eV) = 1.1.

3.3.4 DÍADA CIANINA-SUBFTALOCIANINA

Cianina aniónica **77**



Al alcohol 4-hidroxibencílico **76** (33.6 mg, 0.27 mmol) disuelto en DMF seco (8 mL) bajo atmósfera de argón, se le añade NaH 60 % (10.8 mg, 0.27 mmol), manteniendo en agitación 30 minutos a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se añade sobre esta, poco a poco, la cianina **69** (175 mg, 0.23 mmol) disuelto en DMF (8 mL). La disolución se deja en agitación 6 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón. Se enfría en un baño de hielo y se añade HCl (0.6 mL). El sólido verde resultante se filtra, se redisuelve en diclorometano y se lava con agua y Na₂CO₃. La fase orgánica se seca con MgSO₄ y se purifica mediante precipitación en pentano, obteniéndose **77** como un sólido verde.

Rendimiento: 84 %.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ 7.67 (d, *J* = 14 Hz, 2H), 7.22 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 5.96 (d, *J* = 14 Hz, 2H), 4.39 (s, 2H), 3.18-3.13 (m, 8H), 2.59-2.56 (m, 4H), 1.88-1.83 (m, 2H), 1.59-1.54 (m, 8H), 1.38 (s, 12H), 1.34-1.24 (m, 8H), 0.93 (t, *J* = 7 Hz, 12H) ppm.

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ 176.1, 166.5, 160.9, 158.0, 137.0, 136.0, 128.0, 123.2, 115.4, 114.5, 114.3, 113.9, 105.9, 95.0, 82.5, 62.3, 57.5, 57.5, 57.5, 44.5, 26.1, 23.8, 23.0, 20.7, 19.1, 13.4 ppm.

HRMS (ESI ⁻) *m/z* : calculado para C₃₇H₂₇N₆O₄⁻ = 621.2255 [M]⁻; experimental = 621.2229 [M]⁻.

FTIR (KBr) ν : 2962, 2211, 1087, 1047 cm⁻¹.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

4 CAPÍTULO 2

4.1 OBJETIVOS

HOMO Y HETERODÍMEROS DE FULLERENO

El estudio y comprensión de cada uno de los parámetros que influyen en la transformación de energía que se lleva a cabo en un dispositivo fotovoltaico, es esencial para la mejora de sus eficiencias. Teniendo en cuenta que la conversión de energía solar en energía eléctrica tiene lugar por un mecanismo en cuatro etapas (1: absorción de luz, 2: formación de los excitones, 3: transferencia electrónica y 4: transporte de las cargas), las investigaciones se han encaminado al estudio de cada una de ellas. De esta manera, se han ido desarrollando materiales formados por nuevos sistemas electroactivos que presenten un estado de separación de cargas más estable, mayor capacidad de absorción de luz, y que presenten una morfología adecuada dentro de la capa activa.

Basándonos en las propiedades fotovoltaicas mostradas por los dímeros pirazolino-pirrolidino fullerenos, sintetizados anteriormente en nuestro grupo de investigación ($\eta \sim 1\%$), nuestro objetivo es la síntesis de una nueva familia de dímeros de pirrolidino-pirrolidino de [60] y [70]fullerenos. Se pretende estudiar la influencia que ejerce la introducción de pequeños cambios estructurales de los dímeros en la morfología de la capa activa de un posible dispositivo fotovoltaico preparado con ellos.

Los nuevos dímeros de fullereno estarán formados únicamente por anillos de pirrolidina, ya que poseen un valor de LUMO más elevado energéticamente que los anillos de pirazolina, lo que provocaría un aumento del Voc. Esta nueva serie está formada por seis homodímeros de C_{60} y C_{70} respectivamente, y un heterodímero. Además de los diferentes fullerenos utilizados, se han introducido cadenas alquílicas de diferente longitud y naturaleza (n-butilo, n-octilo y 2-etilhexilo), que proporcionarán solubilidad a los nuevos derivados y nos permitirá el análisis de las distintas morfologías que pueden adoptar (Figura 68).

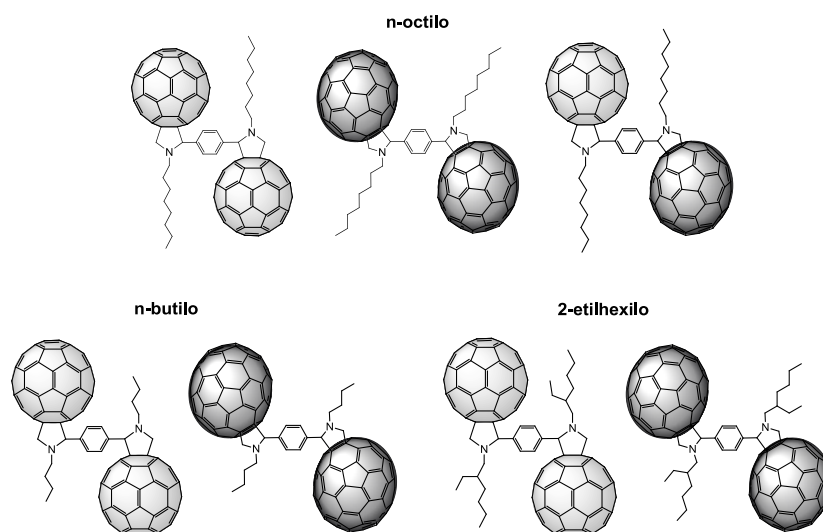


Figura 68. Estructura de los homodímeros y heterodímero de [60] y [70]fullerenos formados por cadenas alquílicas de diferente longitud y naturaleza (n-butilo, n-octilo y 2-etilhexilo).

SISTEMAS DADOR-ACEPTOR DERIVADOS DE C₆₀ Y C₇₀ DE NUEVA GENERACIÓN

El diseño y preparación de nuevos sistemas electroactivos D-A, es de gran importancia para la mejor comprensión de los procesos de transferencia electrónica que se llevan a cabo en la fotosíntesis. Una de las claves para que dichos procesos se realicen de forma eficaz, es la existencia de múltiples transferencias electrónicas consecutivas, que provocan un estado de separación de cargas más estable. En este sentido, mediante diferentes trabajos, se ha demostrado la efectividad de la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales multicomponentes en cascada, con transferencias electrónicas consecutivas, frente a los sistemas en los que solo se realiza un salto electrónico. A la hora de diseñar nuevos sistemas fotosintéticos artificiales D-A, la elección y disposición espacial de los distintos fragmentos electroactivos en la molécula es esencial para producir un gradiente electroquímico entre ellos y provocar varios procesos de ET consecutivos.

Basándonos en estas premisas, nuestro objetivo es el diseño y síntesis de tres nuevas familias de sistemas fotosintéticos artificiales Dador-Aceptor₁-Aceptor₂ (DA₁A₂) basadas en fullerenos. Con el fin de estudiar cómo afecta en los procesos de PET el tipo de unión existente entre los fragmentos D-A, se describirá la preparación de sistemas unidos covalentemente y de forma supramolecular.

Tríadas Dador-Aceptor₁-Aceptor₂ covalentes

En estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación, se demostró la distinta capacidad electroaceptora de los fragmentos pirazolino y pirrolidino fullerenos dentro de los dímeros **15**, **16** y **17**. Aprovechando dicha capacidad, nos proponemos la síntesis de dos grupos de tres tríadas covalentes DA₁A₂ en las que el fragmento aceptor esté formado por dímeros de [60]fulleropirrolidina-[70]fulleropirazolina y el dador por un colorante orgánico.

El diseño de estas nuevas tríadas DA₁A₂ tiene como objetivo provocar un gradiente electroquímico unidireccional entre las distintas unidades electroactivas que componen el sistema desde el fragmento D al A₂. Para ello, se utilizará una porfirina de Zn como compuesto dador (D) y un dímero de [60]fulleropirrolidina-[70]fulleropirazolina como fragmento aceptor₁ (A₁) y aceptor₂ (A₂), respectivamente. Adicionalmente, se plantea la síntesis de derivados en los que las unidades A₁ y A₂ estén unidas por espaciadores rígidos de diferente longitud. El estudio fotofísico de dichos derivados permitirá determinar la influencia que ejerce en los procesos de ET la separación existente entre las unidades A₁ y A₂ (Figura 69).

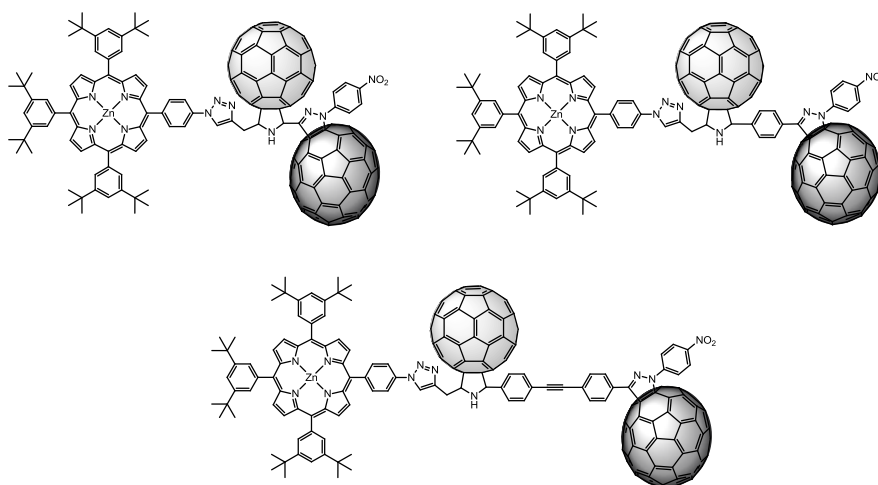


Figura 69. Estructura de las tríadas DA_1A_2 formadas por una porfirina de Zn como compuesto D y [60]fulleropirrolidina-[70]fulleropirazolina como fragmento A_1A_2 .

Continuando nuestro interés por el estudio de los procesos PET que se llevan a cabo en este tipo de sistemas, se describirá la síntesis de tres nuevas tríadas, análogas a las anteriores, con el fin de estudiar la influencia que ejerce el compuesto dador en ellas. Para ello, se mantendrán los fragmentos aceptores [60]fulleropirrolidina-[70]fulleropirazolina como A_1A_2 , y se utilizará una ftalocianina de zinc como fragmento dador (Figura 70).

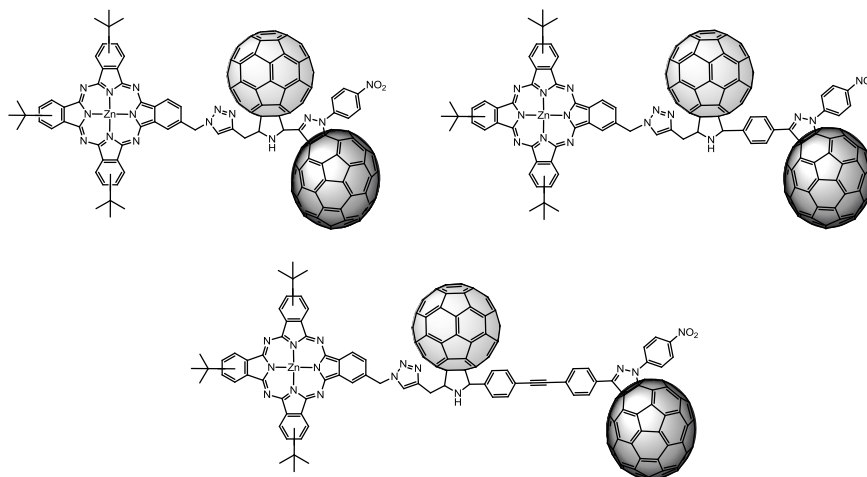


Figura 70. Estructura de las tríadas DA_1A_2 formadas por una ftalocianina de zinc como compuesto D y [60]fulleropirrolidina-[70]fulleropirazolina como fragmento A_1A_2 .

Tríadas Dador-Aceptor.₁-Aceptor.₂ supramoleculares

Finalmente, considerando la importancia de la disposición espacial de los distintos componentes en un sistema fotosintético artificial, nos planteamos la síntesis de sistemas DA_1A_2 formados por las mismas unidades electroactivas que los anteriores, unidos de manera supramolecular (Figura 71). Mediante el estudio fotofísico de estos derivados se pretende determinar el efecto que ejerce el tipo de unión empleada entre los componentes del sistema, sobre las propiedades electrónicas.

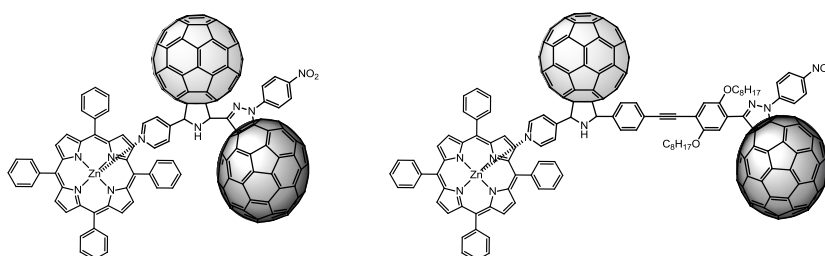


Figura 71. Estructura de las tríadas DA_1A_2 formadas por una porfirina de Zn como compuesto dador y [60]fulleropirrolidina-[70]fulleropirazolina como fragmento A_1A_2 .

EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.2 EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.2.1 HOMO Y HETERODÍMEROS DE FULLERENO

El desarrollo de nuevos materiales orgánicos que permitan el aumento de las eficiencias de conversión de la energía solar en energía eléctrica es actualmente un reto para la comunidad científica. La comprensión de todos y cada uno de los parámetros que influyen en el proceso de transformación de energía dentro de un dispositivo fotovoltaico, es de extrema importancia para la mejora de sus eficiencias. En este sentido, se hace necesario el estudio de factores tales como la capacidad de absorción de luz que posee el material,^{89e} los procesos de PET que se llevan a cabo en los sistemas D-A que lo forman,^{51b,158} o el control de su nanomorfología.⁴⁸

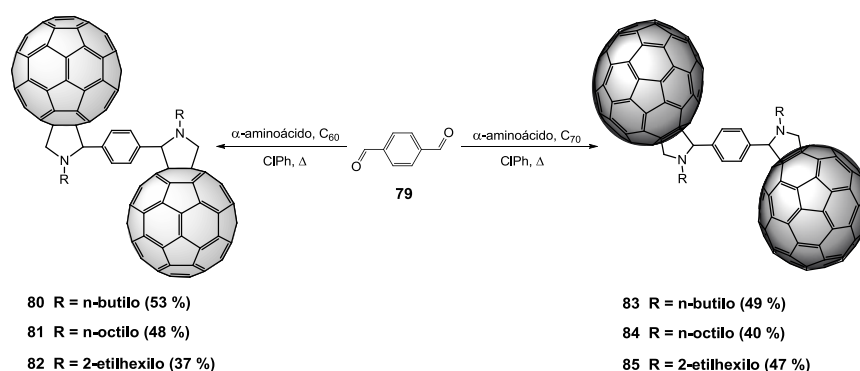
Basándonos en las propiedades fotovoltaicas mostradas por los dímeros 2-pirazolino-pirrolidino fullerenos (**15**, **16** y **17**)⁴⁸ sintetizados anteriormente en nuestro grupo de investigación, nos proponemos la preparación de un nuevo grupo de dímeros, con el fin de estudiar cómo afecta la introducción de pequeños cambios estructurales en sus propiedades. En estos nuevos dímeros las unidades de C₆₀ o C₇₀ están unidas únicamente mediante anillos de pirrolidina, que presentan un valor de LUMO más elevado energéticamente que los anillos de pirazolina, lo que debe provocar un aumento del Voc en mezclas con polímeros semiconductores. Además, se han introducido cadenas alquílicas de diferente longitud y naturaleza para el estudio de la morfología que adoptan en la capa activa al preparar un dispositivo fotovoltaico con ellos.

4.2.1.1 Síntesis

Hemos llevado a cabo la síntesis de siete dímeros (seis homodímeros y un heterodímero) de fullereno unidos covalentemente mediante puentes pirrolidino-*p*-fenil-pirrolidino. Cada una de sus estructuras se diferencian tanto en el fragmento de fullereno (C₆₀ o C₇₀), como en el tipo de fragmento alquílico introducido (lineal: *n*-butilo, *n*-octilo y ramificado: 2-etilhexilo) mediante el uso de diferentes aminoácidos.

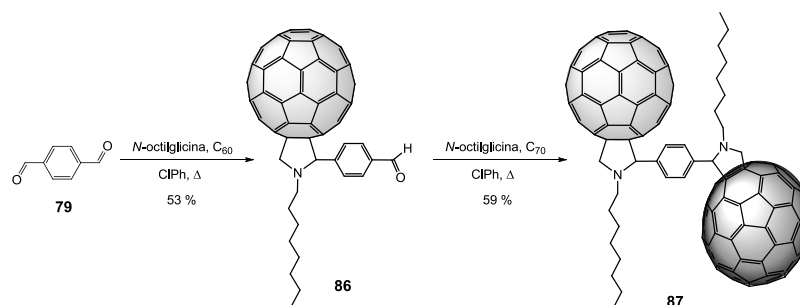
[158] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz and J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841.

La síntesis de los homodímeros ha sido realizada mediante una doble reacción de Prato³⁰ sobre dos moléculas de C₆₀ o C₇₀ respectivamente, en un sólo paso. Dicha reacción, se lleva a cabo a través de la cicloadición del iluro de azometino formado a partir del benceno-1,4-dicarboxaldehído **79** y el aminoácido correspondiente (*N*-butilglicina, *N*-octilglicina o *N*-(2-etilhexil)glicina), sobre el C₆₀ o C₇₀ para obtener los [60]homodímeros **80**, **81** y **82** o los [70]homodímeros **83**, **84** y **85** correspondientes como mezcla de isómeros (Esquema 15).



Esquema 15. Síntesis de los [60] y [70]homodímeros ([60]homodímeros: **80**, **81** y **82**; [70]homodímeros: **83**, **84** y **85**) de fullereno mediante la reacción de Prato entre el bisaldehído **79**, C₆₀ o C₇₀, y el aminoácido correspondiente en cada caso.

La síntesis del heterodímero **87** se realiza en dos pasos de reacción siguiendo una metodología similar a la utilizada para los homodímeros (Esquema 16). Se parte del benceno-1,4-dicarboxaldehído **79** al que se le hace reaccionar con C₆₀ y *N*-octilglicina a reflujo de clorobenceno, para obtener el aldehído precursor **86**^{62c} con un rendimiento del 53 %. A continuación dicho aldehído, es usado para llevar a cabo una segunda reacción de cicloadición igual que la anterior pero sobre C₇₀, para obtener el heterodímero **87** como mezcla de isómeros con un 59 % de rendimiento.



Esquema 16. Síntesis del heterodímero **87** a partir del aldehído precursor **86** mediante dos reacciones de cicloadición 1,3 dipolar tipo Prato.

Todos los compuestos pudieron ser caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas habituales, encontrándose mayor dificultad para la caracterización y determinación del grado de pureza de aquellos formados por C_{70} (**83**, **84**, **85** y **87**) debido al aumento de isómeros formados.

La estructura de los [60]homodímeros **80**, **81** y **82**, se confirma en el espectro de ^1H -NMR mediante la aparición de las señales correspondientes a los protones de los anillos de pirrolidina formados. Debido a la naturaleza simétrica de estos compuestos, en el espectro se observa un único grupo de señales para ambos anillos de pirrolidina. Así, por ejemplo, en el espectro del dímero **81** que se puede ver en la Figura 72, se observan dos dobletes correspondientes a los protones diasterotópicos de ambos anillos a 5.11 ($J = 9 \text{ Hz}$, 2H) y 4.12 ppm ($J = 9 \text{ Hz}$, 2H), y un singlete a 5.07 ppm que corresponde a los dos protones unidos al carbono enlazado directamente al fragmento *p*-fenilo. También aparecen las señales correspondientes al fragmento *p*-fenilo y a las cadenas de tipo *n*-octilo.

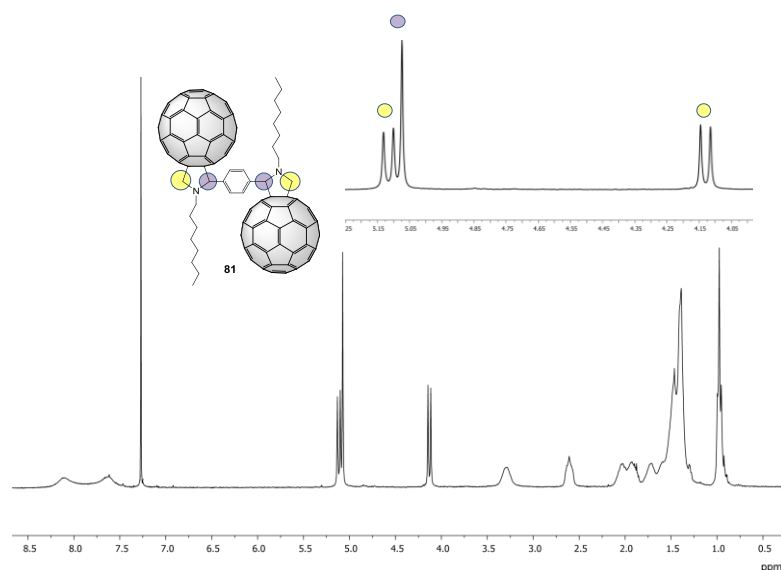


Figura 72. Espectro de ^1H -NMR ($\text{CS}_2:\text{CDCl}_3$, 300 MHz) de **81** y ampliación de los protones correspondientes a los anillos de pirrolidina formados.

Al comparar el desplazamiento químico de las señales de los protones de los anillos de pirrolidina de **80** (5.12, 5.10 y 4.14 ppm), de **81** (5.11, 5.07 y 4.12 ppm) y de **82** (5.10, 5.06 y 4.06 ppm), se observan valores similares, indicando que el tipo de cadena introducido en cada caso no afecta en gran medida al anillo.

Por otra parte, al realizar los espectros de ^1H -NMR de los [70]homodímeros **83**, **84** y **85** y el heterodímero **87**, la complejidad aumenta debido a la aparición de la mezcla de señales correspondientes a cada isómero. Aún así, como se muestra en la Figura 73, tanto en los [70]homodímeros como en el heterodímero **87**, se observa la aparición de señales en la zona correspondiente al anillo de pirrolidina, lo que indica la formación de dichos anillos.

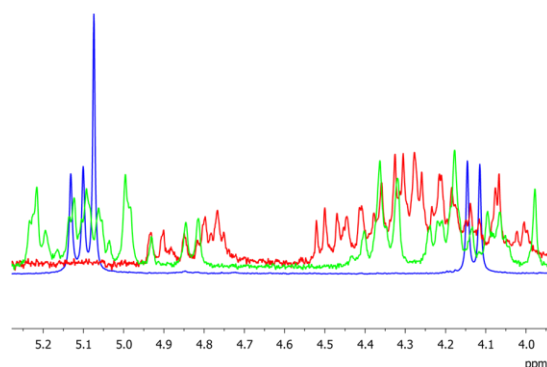


Figura 73. Ampliación de los espectros de ^1H - NMR ($\text{CS}_2\text{:CDCl}_3$, 300 MHz) de los dímeros con cadena n-octilo: [60]homodímero **81** (azul), [70]homodímero **84** (rojo) y del heterodímero **87** (verde).

La estructura y pureza, así como la existencia de mezclas de isómeros en la composición de cada dímero, fue confirmada mediante análisis de HRMS y HPLC. Así por ejemplo, en el HPLC del heterodímero **87**, se puede observar únicamente la aparición de dos picos que no se llegan a separar, con tiempos de retención similares (14.15 y 15.26 min) que muestran el mismo espectro de UV Vis, lo que corresponde a los distintos isómeros que conforman **87** (Figura 74).

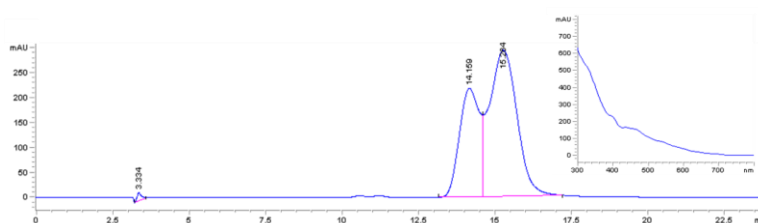


Figura 74. HPLC del heterodímero **87**. Tiempos de retención para los picos: 14.15 y 15.26 min (tolueno 1 mL/min). Espectro de UV-Vis que muestra el pico a 14.15 min.

Los espectros de absorción UV-vis de cada dímero han sido realizados en tolueno a 25 °C (Figura 75). En los espectros de los homodímeros, se observa las bandas de absorción característica de los derivados de C_{60} a 311, 329 y 433 nm para los compuestos **80**, **81** y **82**, así como las del C_{70} a 400, 462 y 540 nm para **83**, **84** y **85**. En el caso del heterodímero **87**, debido a su composición mixta, tanto las absorciones características del C_{60} (313, 333 y

434 nm) como del C₇₀ (396, 467 y 537 nm) son observadas. En todos los casos, se puede destacar el aumento de la intensidad de absorción que presentan los nuevos dímeros respecto a la absorción característica de los derivados formados por un único fullereno, mejorando así la capacidad de absorber luz en estos nuevos compuestos.

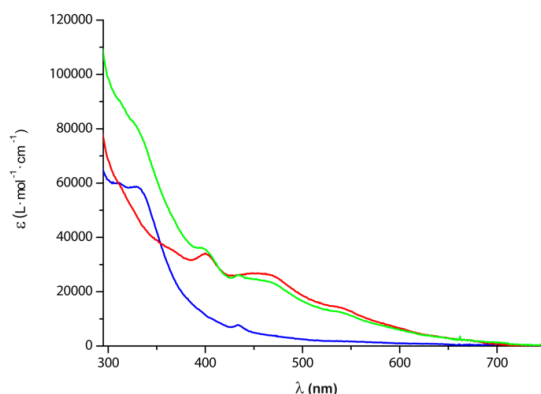


Figura 75. Espectros de UV-vis realizados en tolueno a temperatura ambiente de los dímeros de cadena lineal n-octilo: [60]homodímero **81** (azul), del [70]homodímero **84** (rojo) y del heterodímero **87** (verde).

Además, como es de esperar, los compuestos formados por una o dos unidades de C₇₀ (**83**, **84**, **85** y **87**), muestran mejores propiedades de absorción en el rango del visible respecto a los formados por C₆₀ (**80**, **81** y **82**), cubriendo una región del espectro más amplia (300 a 700 nm).

4.2.1.2 Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los dímeros han sido estudiadas mediante voltamperometría cíclica usando como electrolito Bu₄NPF₆ 0.1 M en *o*-DCB/MeCN 4:1, a temperatura ambiente.

Los voltamperogramas de los [60]homodímeros **80**, **81** y **82** muestran comportamientos similares, observándose las ondas de reducción características mostradas en los monoadductos de [60]pirrolidino fullerenos^{139a,159} (Tabla 3). De esta manera, se observan tres ondas de reducción cuasirreversibles

[159] N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas and I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527.

correspondientes a dos electrones cada una, debido a los dos fragmentos de [60]fulleropirrolidina que forman el dímero.

A su vez, los potenciales redox de los [70]homodímeros **83**, **84** y **85**, muestran también comportamientos parecidos, observándose tres ondas de reducción cuasirreversibles para cada uno. En este caso, los valores encontrados corresponden a los típicos observados en monoadductos de C₇₀ (Tabla 3), y al igual que ocurre con los [60]homodímeros, cada onda se relaciona con dos electrones correspondientes a los dos fragmentos de [70]fulleropirrolidina.

Comp.	E_{red}^1	E_{red}^2	E_{red}^3	E_{red}^4
80	-0.86	-1.27	-1.80	-2.26
81	-0.87	-1.28	-1.81	-2.26
82	-0.86	-1.28	-1.82	-2.28
83	-0.86	-1.27	-1.67	-2.12
84	-0.86	-1.27	-1.68	-2.10
85	-0.86	-1.28	-1.69	-2.11
87	-0.86	-1.28	-1.69/-1.82	-2.12/-2.27
C₆₀	-0.76	-1.16	-1.62	-2.09
C₇₀	-0.75	-1.15	-1.57	-1.97

Tabla 3. Valores de los potenciales de reducción de los [60]homodímeros **80**, **81**, **82**, de los [70]homodímeros **83**, **84**, **85**, del heterodímero **87**, y del C₆₀ y C₇₀ (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; 0.1 M Bu₄NPF₆; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

En el caso del heterodímero **87**, al estar formado por dos anillos de pirrolidina diferentes ([60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirrolidina), muestra en su voltamperograma las ondas de reducción características de cada fragmento, como se muestra en la Figura 76.

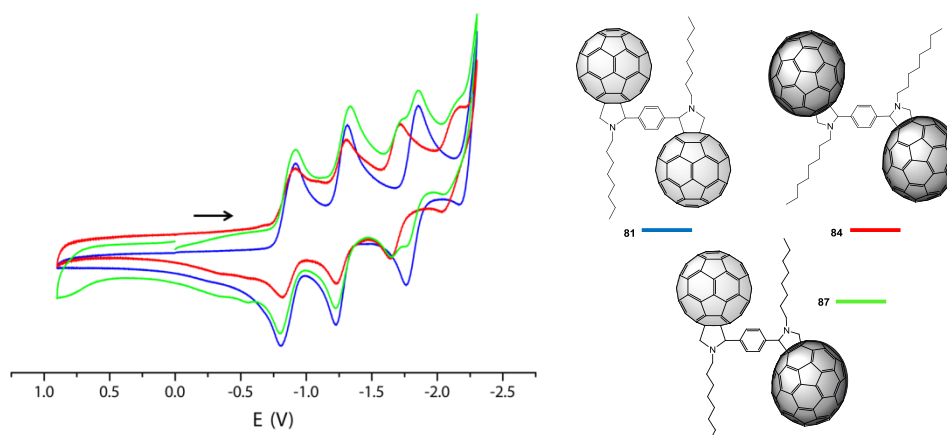


Figura 76. Voltamperograma cíclico de los dímeros de cadena lineal n-octilo: [60]homodímero **81**, del [70]homodímero **84** y del heterodímero **87**. (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; 0.1 M Bu₄NPF₆; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

Es importante destacar, que al comparar los potenciales de reducción de los homodímeros, no se observan apenas diferencias en los valores de reducción de cada dímero independientemente de la longitud o naturaleza de la cadena introducida, ya sea n-butilo, n-octilo o 2-etilhexilo. Es por ello, que en el estudio fotovoltaico realizado que será descrito a continuación, el tipo de cadena alquílica únicamente tendrá influencia en la morfología de la mezcla polímero:dímero, no afectando en principio otro parámetro.

4.2.1.3 Estudio fotovoltaico

Basándonos en la capacidad mostrada anteriormente por los dímeros 2-pirazolino-pirrolidino fullerenos **15**, **16** y **17** preparados en nuestro grupo de investigación, para actuar como compuesto electroaceptor en presencia de P3HT en dispositivos fotovoltaicos ($\eta \sim 1\%$),⁴⁸ se han realizado estudios fotovoltaicos de los siete nuevos dímeros **80-85** y **87**. Dichos estudios, se han llevado a cabo en colaboración con la Prof. Sule Erten-Ela del Instituto de Energía Solar, Universidad de Ege, Bornova-Izmir, Turquía y el Prof. Vladimir Dyakonov de la Universidad de Würzburg, Alemania.

Para estudiar la capacidad de cada uno de los dímeros como integrante de la capa activa de un dispositivo fotovoltaico, se han preparado células solares

con la configuración Vidrio/FTO/PEDOT:PSS/P3HT:**dímero**/Al, en donde FTO es óxido de estaño dopado con fluor (SnO_2/F), y PEDOT:PSS es una mezcla polimérica de poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estirenosulfonato). Las muestras se depositaron sobre la capa PEDOT:PSS mediante la técnica spin-coating en una relación P3HT/**dímero** 1:2 y a continuación, fueron evaporadas mediante calentamiento térmico.

Del estudio de las curvas J-V obtenidas de cada dispositivo, formado por cada uno de los dímeros y P3HT que se muestran en la Figura 77, se extraen los valores de J_{sc} , V_{oc} , FF y η que vienen recogidos en la Tabla 4.

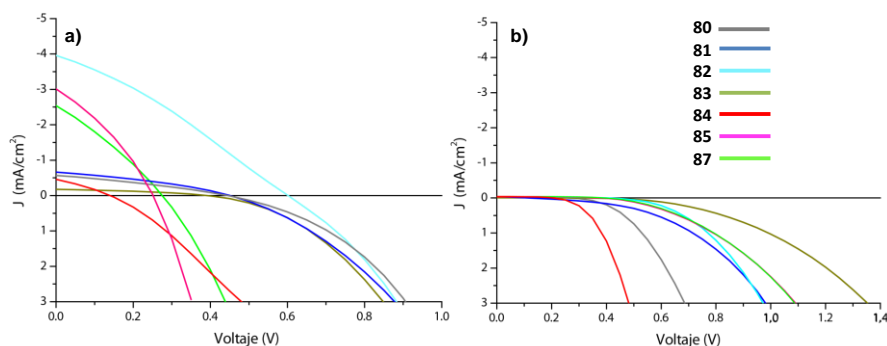


Figura 77. Curvas J-V de los dispositivos preparados con los dímeros **80-85** y **87** y el polímero P3HT bajo a) iluminación y b) en la oscuridad.

Comp.	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
P3HT:80	450	0.57	0.30	0.08
P3HT:81	450	0.66	0.34	0.10
P3HT:82	600	3.95	0.30	0.72
P3HT:83	360	0.12	0.33	0.01
P3HT:84	140	0.45	0.25	0.02
P3HT:85	250	3.01	0.33	0.25
P3HT:87	275	2.54	0.32	0.21

Tabla 4. Valores de V_{oc} , J_{sc} , FF y η obtenidos de las curvas J-V de los dispositivos preparados con los dímeros **80-85** y **87** y P3HT.

Los valores de J_{sc} y de FF obtenidos para los homodímeros de cadena lineal (n-butilo **80** y **83**; n-octilo **81** y **84**) son bajos, mientras que el valor V_{oc} encontrado en el caso de los formados por C_{60} (**80**: 450 mV y **81**: 450 mV), es comparable al encontrado tanto en los dímeros **15** (440 mV), **16** (430 mV) y **17** (430 mV), como en el PCBM (580 mV). En el caso del heterodímero **87**, el valor de J_{sc} se ve incrementado notablemente respecto a los homodímeros, tomando un valor de $2.54 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, que provoca una pequeña mejora en la eficiencia de conversión del dispositivo.

Al estudiar los dispositivos formados por los homodímeros de cadena ramificada **82** y **85**, se obtuvieron valores ligeramente mejores tanto de J_{sc} como de V_{oc} , siendo el [60]homodímero **82**, el que muestra mejores características fotovoltaicas. La mejora de los valores obtenidos para los dímeros de cadena ramificada supone un ligero aumento en las eficiencias de conversión respecto a los de cadena lineal, pero sin llegar a valores del 1 %.

Para continuar el análisis del comportamiento de los nuevos derivados como integrantes de la capa activa, se propuso la preparación de dispositivos fotovoltaicos usando como compuesto dador el copolímero PCDTBT¹⁶⁰ (**88**), en un relación PCDTBT:dímero de 1:1 y 1:2. Los valores que se extraen de las curvas J-V correspondientes (Figura 78 y Tabla 5), son ligeramente mejores que los obtenidos con el polímero P3HT, pero sin llegar a ser comparables a los encontrados en los dímeros de 2-pirazolino-pirrolidino (**15**, **16** y **17**).

[160] M. Tong, N. E. Coates, D. Moses, A. J. Heeger, S. Beaupré and M. Leclerc, *Physical Review B* **2010**, *81*, 125210.

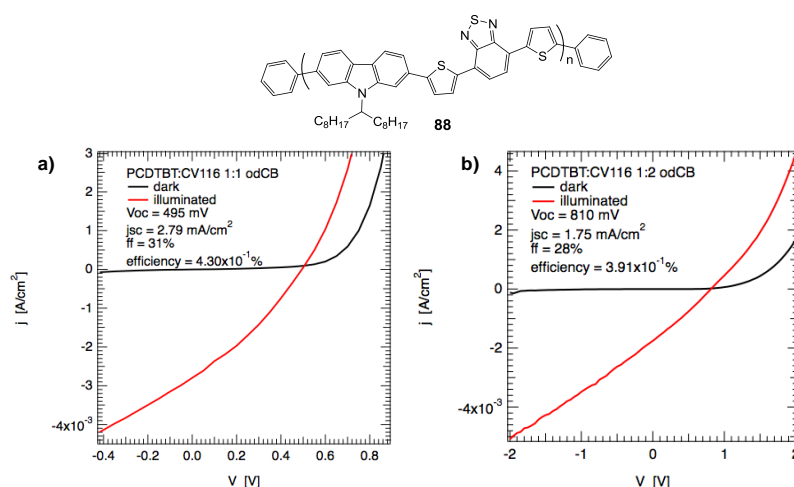


Figura 78. Curvas J-V de los dispositivos preparados con el heterodímero **87** y el copolímero PCDTBT **88** en una relación a) 1:1 y b) 1:2.

Comp.	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
PCDTBT:81 (1:1)	455	3.31	29	0.44
PCDTBT:81 (1:2)	535	0.96	35	0.18
PCDTBT:87 (1:1)	495	2.79	31	0.43
PCDTBT:87 (1:2)	810	1.75	28	0.39

Tabla 5. Valores de Voc, JSC, FF y η obtenidos de las curvas J-V de los dispositivos preparados con los dímeros de cadena lineal **81** y **87** y el copolímero PCDTBT en relaciones 1:1 y 1:2.

Por tanto, del estudio de los valores extraídos de las curvas J-V de los diferentes dispositivos preparados, se concluye que los nuevos dímeros no presentan un buen comportamiento fotovoltaico, debido a los bajos valores de J_{sc} y FF obtenidos. Como ya se comentó en el apartado de antecedentes, el valor de la corriente de cortocircuito (J_{sc}), depende fundamentalmente de la cantidad de luz absorbida y de la movilidad de las cargas generadas. Teniendo en cuenta, que la capacidad de absorción de los nuevos derivados (**80-85** y **87**), no se diferencia respecto a los dímeros estudiados anteriormente en nuestro grupo de investigación (**15**, **16** y **17**), el bajo valor obtenido de J_{sc} debe tener su origen en la movilidad de las cargas generadas y/o en su rápida recombinación. Por ello,

complementariamente al estudio de las curvas J-V, se realizó un estudio de la nanomorfología de las mezclas P3HT:**dímero** mediante AFM.

Las imágenes de AFM obtenidas muestran por lo general, una morfología de las mezclas bastante heterogénea, encontrándose valores de rugosidad entre 4.91 y 39 nm. Cabe destacar que los dímeros de cadena ramificada (**82** y **85**) presentan una distribución más homogénea que los de cadena lineal, encontrándose el mejor valor para el dímero **82** (4.91 nm), el cual mostraba valores más altos de J_{sc} y η (Figura 79). Esto pone de manifiesto que la heterogeneidad de la capa activa encontrada en las mezclas P3HT:**dímero**, contribuye de forma negativa al transporte de cargas y por lo tanto, explica las bajas eficiencias de conversión encontradas en los dispositivos fotovoltaicos preparados.

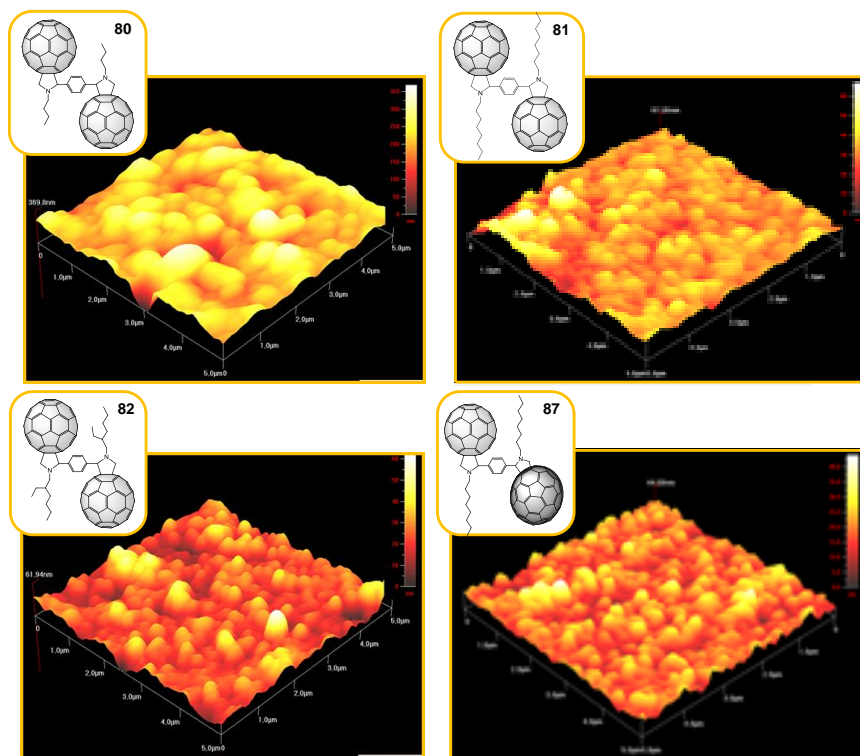


Figura 79. Imágenes de AFM que muestran la morfología de las mezclas P3HT:**80/81/87** (dímeros de cadena lineal) y P3HT:**82** (dímero de cadena ramificada).

4.2.2 SISTEMAS DADOR-ACEPTOR DE NUEVA GENERACIÓN DERIVADOS DE C₆₀ Y C₇₀

Basándonos en los procesos PET que tienen lugar en la fotosíntesis, nos proponemos el diseño y síntesis de nuevos sistemas electroactivos basados en fullerenos que puedan imitarlos. Como ya se ha comentado anteriormente, una de las claves para que se lleve a cabo la transformación de la energía solar en energía eléctrica en las plantas, es la existencia de un gradiente de múltiples transferencias electrónicas consecutivas en el orden adecuado.

Uno de los parámetros a considerar para el diseño de un sistema fotosintético artificial multicomponente, es la distinta capacidad dadora y aceptora de los fragmentos que lo componen. La elección y disposición espacial de los distintos fragmentos en la molécula es clave para producir un gradiente electroquímico entre ellos y provocar varios procesos de transferencia electrónica consecutivos.¹³⁵ En este sentido, se han preparado una gran variedad de sistemas fotosintéticos artificiales tipo D₁D₂A basados en fullereno en donde las transferencias electrónicas se realizan a través de huecos.^{80i,109e,109g,123} Menos explorados, en cambio, son los sistemas DA₁A₂ que se rigen por un mecanismo a través de electrones.¹²⁵

Teniendo en cuenta la efectividad de los sistemas multicomponentes en cascada, con transferencias electrónicas múltiples frente a los sistemas en los que solo se realiza un salto electrónico, unido con las excelentes propiedades electroquímicas que presentan los fullerenos, se han diseñado tres grupos de sistemas multicomponentes fullerénicos DA₁A₂. Estos sistemas, por primera vez, están constituidos por dos fragmentos fullerénicos distintos, con el objetivo de estudiar los procesos de PET que se llevan a cabo en ellos. Dos de ellos estarán unidos covalentemente mientras que el tercero se formará a través de interacciones supramoleculares.

La preparación de los nuevos sistemas DA₁A₂ se ha llevado a cabo utilizando dos colorantes orgánicos diferentes (porfirina y ftalocianina) en el caso de la unión covalente, y porfirinas para los sistemas supramoleculares. La elección de estos fragmentos se debe a la gran capacidad de absorción de luz que presentan, unido a la capacidad de ambos para participar en procesos redox comportándose como dadores de electrones. Por otra parte, aprovechando la experiencia de nuestro grupo de investigación en dímeros de fullereno formados

por fragmentos con distinta capacidad electroaceptora, hemos escogido estos, como compuestos aceptores para nuestros nuevos sistemas. La introducción de diferentes dadores y espaciadores permitirá estudiar su influencia en las propiedades electrónicas.

Como resultado de este diseño racional, los nuevos sistemas DA_1A_2 , formados a partir de la unión covalente o supramolecular de los distintos fragmentos D/A, presentan un gradiente electroquímico que puede provocar dos transferencias electrónicas consecutivas contribuyendo así, a la mejora de los tiempos de vida del estado CS.

4.2.2.1 TRÍADAS DADOR-ACEPTOR₁-ACEPTOR₂ COVALENTES

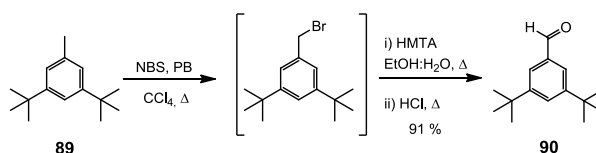
Se han preparado dos familias de tríadas covalentes DA_1A_2 basadas en dímeros de fullereno con diferente capacidad electroaceptora. Cada una de estas tríadas está formada por una tetraarilporfirina de zinc (ZnP) o una ftalocianina de zinc (ZnPc) como fragmento dador, y un dímero de fullereno formado por [60]fulleropirrolidino y [70]fulleropirazolino como fragmento aceptor. La diferencia estructural entre las tríadas de cada familia radica en la separación existente entre los fragmentos fullerénicos del dímero. En la primera, el fragmento aceptor utilizado está formado por la unión directa de los anillos [60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina, mientras que en las otras dos, se ha introducido un espaciador entre las dos unidades de fullereno formado por uno o dos anillos de benceno, respectivamente. Dicho espaciador, además de separar los fragmentos fullerénicos aportará mayor rigidez al sistema. Adicionalmente a la síntesis de las tríadas, se ha preparado una díada referencia DA formada por ZnP como fragmento dador y [60]fulleropirrolidina como fragmento aceptor.

La síntesis de las tríadas y de la díada de referencia se ha llevado a cabo mediante la unión covalente del fragmento dador y aceptor a través de una cicloadición de Huisguen^{35a,111b} catalizada por cobre. Para ello, ha sido necesario la introducción de una azida en el fragmento dador (ZnP o ZnPc) y un alquino en el fragmento aceptor (dímero de fullerenos).

4.2.2.1.1 Síntesis de los sistemas DA₁A₂ (ZnP-C₆₀-C₇₀)

Síntesis del fragmento dador (D)

Para la síntesis del fragmento dador hemos partido de la tetrafenilporfirina **93** asimétricamente sustituida por el grupo *p*-nitrofenilo. Esta fue sintetizada siguiendo la metodología descrita por Lindsey y *col.*¹⁶¹ Para evitar problemas de solubilidad, fue necesaria la síntesis del 3,5-di-*terc*-butilbenzaldehído **90**.¹⁶² Para ello, se sometió al derivado 3,5-di-*terc*-butiltolueno **89** a una reacción de bromación con NBS, y posterior tratamiento con hexametilentetraamina (HMTA) seguido de hidrólisis ácida conduciendo al 3,5-di-*terc*-butilbenzaldehído **90** (Esquema 17).

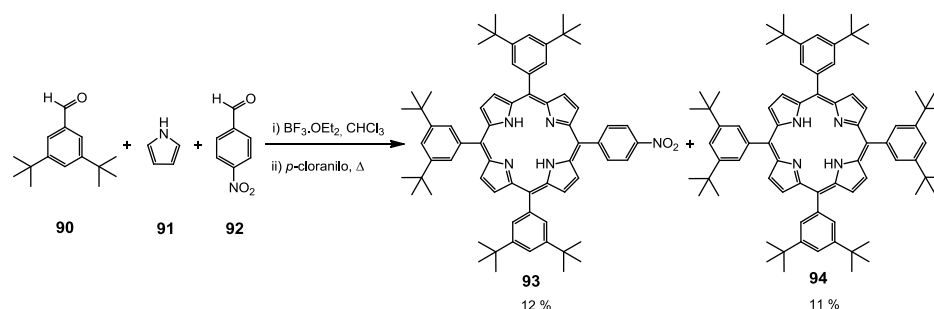


Esquema 17. Síntesis del 3,5-di-*terc*-butilbenzaldehído **90** a partir del 3,5-di-*terc*-butiltolueno **89**.

La síntesis de la tetraarilporfirina nitroderivada **93** se llevó a cabo por reacción de condensación entre el derivado **90**, pirrol recién destilado (**91**) y *p*-nitrobenzaldehído (**92**) en cloroformo, siguiendo el protocolo descrito por Lindsey.¹⁶¹ En esta reacción, además de obtener la porfirina **93** deseada, también se obtiene la tetraarilporfirina simétrica **94** como subproducto de reacción que, posteriormente, será utilizada como porfirina de referencia (Esquema 18).

[161] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney and A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827.

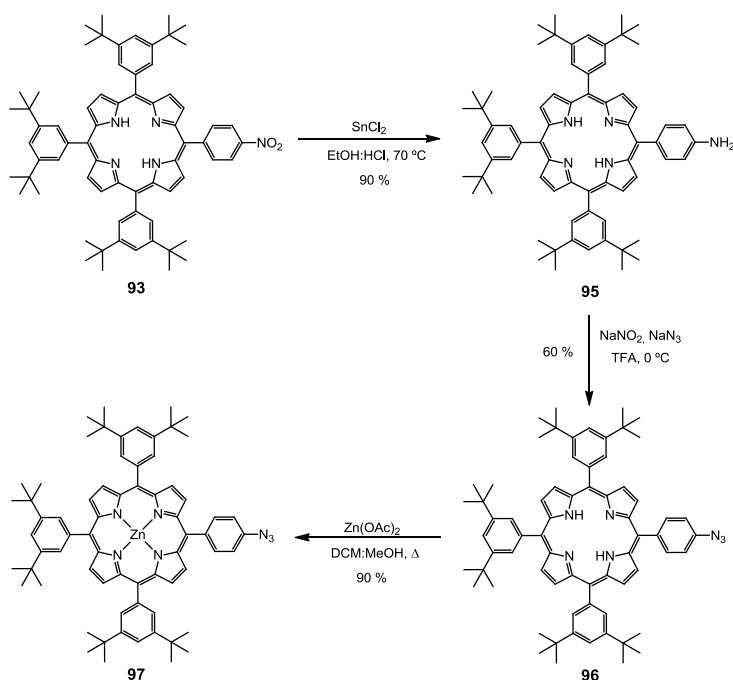
[162] T. B. Patrick, J. M. Disher and W. J. Probst, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4467.



Esquema 18. Síntesis del tetraarilnitroderivado de porfirina **93**.

Mediante la reducción de **93** con SnCl_2 en presencia de HCl en EtOH a $70\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene el aminoderivado **95**¹⁶³ con un rendimiento del 90 %. A continuación, para introducir la función azida, se hace reaccionar el aminoderivado **95** con NaNO_2 y NaN_3 en TFA a $0\text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo el derivado **96**.¹¹⁰ El calentamiento a reflujo de **96** en presencia de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ durante 1 h en una mezcla de $\text{DCM}:\text{MeOH}$, permite la introducción del átomo de Zn en la estructura obteniendo el fragmento dador **97**¹¹⁰ como un sólido rosa (Esquema 19).

[163] M.-J. Blanco, J.-C. Chambron, V. Heitz and J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3051.



Esquema 19. Síntesis de la azidoporfirina de Zn **97**, a partir del nitro derivado **93**.

Síntesis de los fragmentos aceptores (A_1A_2 , $A_1S_1A_2$ y $A_1S_2A_2$)

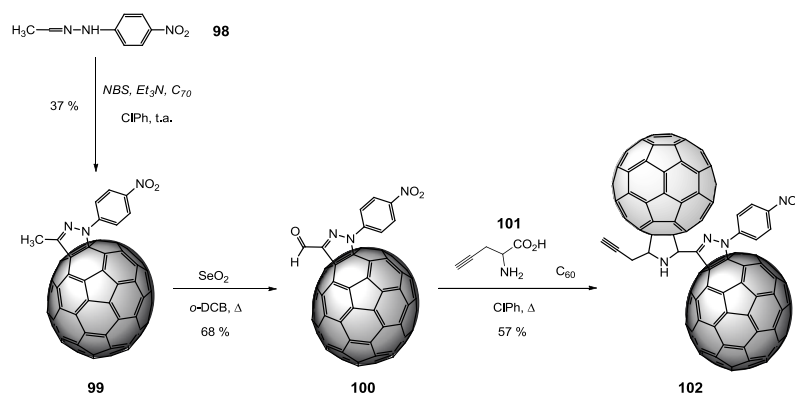
Síntesis del fragmento aceptor A_1A_2

Para la síntesis del fragmento A_1A_2 **102**, constiuido por la unión directa de los fragmentos fullerénicos, se parte de la hidrazona **98**,¹⁶⁴ preparada mediante reacción de etanal y 4-nitrofenilhidrazina. La nitrilamina generada “in situ” a través del tratamiento de la hidrazona **98** con NBS y Et_3N en CIPh a temperatura ambiente, se cicloadiciona al C_{70} mediante una reacción 1,3-dipolar, obteniéndose el derivado [70]fulleropirazolina **99**¹⁶⁵ como mezcla de loco- y regioisómeros. Este, se oxida mediante SeO_2 a reflujo de *o*-DCB bajo atmósfera de argón para dar el aldehído **100**.⁴⁸ La introducción de la función alquino en la estructura del fragmento aceptor, se realiza al mismo que tiempo

[164] F. Langa, P. de la Cruz, J. L. Delgado, M. M. Haley, L. Shirtcliff, I. Alkorta and J. Elguero, *J. Mol. Struct.* **2004**, 699, 17.

[165] F. Oswald, M. E. El-Khouly, Y. Araki, O. Ito and F. Langa, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4335.

que la formación del dímero. Para ello, se lleva a cabo una reacción de Prato del aldehído **100** sobre C_{60} , usando como aminoácido *DL*-propargilglicina (**101**). Este aminoácido contiene un alquino terminal, lo que provoca que el dímero de fullereno [60]fulleropirrolidinil-[70]fulleropirazolina **102** obtenido contenga ese grupo funcional en su estructura. El compuesto **102** se purifica mediante cromatografía en columna obteniéndose un sólido marrón como mezcla de hasta seis isómeros (Esquema 20).



Esquema 20. Síntesis del fragmento aceptor A_1A_2 (**102**) en el que las unidades [60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina están unidas directamente.

La caracterización del dímero [60]fulleropirrolidinil-[70]fulleropirazolina **102** se ha realizado mediante las técnicas de ^1H -NMR, FTIR, espectrometría de masas de alta resolución y análisis HPLC.

Debido a la baja solubilidad de **102** en la mayoría de los disolventes orgánicos, y a la mezcla de hasta 6 loco- y regiosómeros que lo forman, su espectro de ^1H -NMR se corresponde con la mezcla de señales de los isómeros formados siendo muy difícil su asignación. A pesar de ello, se puede obtener información acerca de su estructura (Figura 80). Si se comparan los espectros del formil derivado **100** con el heterodímero **102**, se observa la desaparición de los singletes de los aldehídos a 10.42, 10.18 y 10.09 ppm respectivamente, apareciendo nuevas señales en la parte aromática, que corresponden a los sistemas aromáticos de los anillos *p*-nitrofenilos de los nuevos isómeros obtenidos con la formación del anillo de pirrolidina. Además, el espectro de **102**, muestra dos nuevos grupos de señales en torno a 7.00-6.50 ppm y

5.50-5.20 ppm que corresponden a los protones de los anillos de pirrolidina. Por último, la aparición de varios multipletes entre a 2.53-2.49 ppm, respectivamente, nos confirma la presencia de los alquinos terminales en la molécula.

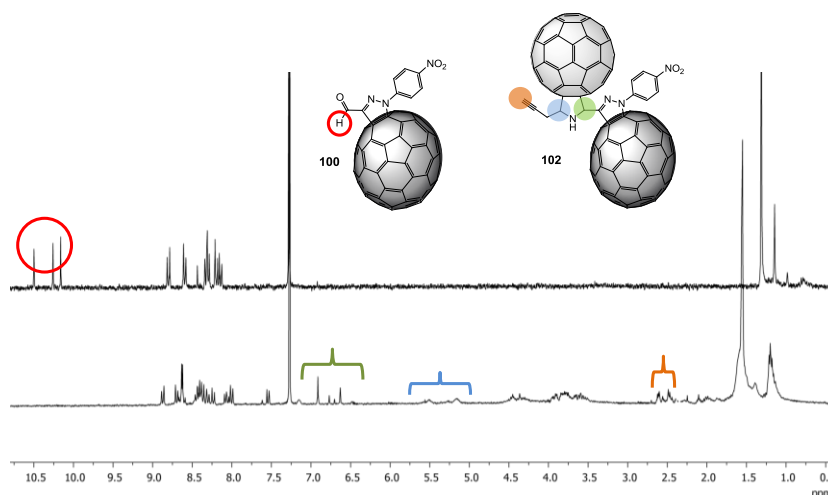


Figura 80. Espectros de ^1H -NMR ($\text{CS}_2:\text{CDCl}_3$, 300 MHz) de **100** (arriba) y **102** (abajo).

El espectro de IR realizado a **102**, corrobora la presencia de los grupos alquinos terminales en la estructura del dímero, apareciendo las bandas características de estos en el espectro (3289 C-H y $2323 \text{ C}\equiv\text{C cm}^{-1}$). Además, las bandas a 839 y 527 cm^{-1} nos indican la presencia de C_{70} y C_{60} respectivamente en el nuevo compuesto. Finalmente, la estructura química del dímero **102** se confirma a través de espectrometría de masas realizadas por MALDI en modo negativo. El análisis de masas muestra la presencia del pico del ión molecular a 1803.0 [M] (calculado para $\text{C}_{142}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 = 1803.0 \text{ [M]}$), así como los picos de C_{60} (719.8) y C_{70} (839.9), respectivamente. Es importante destacar, el pico que aparece a 1082.0 correspondiente a la pérdida de C_{60} del compuesto $[\text{M}-\text{C}_{60}]$. Esta fragmentación es muy característica en sistemas $[\text{60}]\text{fulleropyrrolidinas}$,^{50,110} y nos sirve como complemento para la caracterización estructural de este tipo de sistemas (Figura 81).

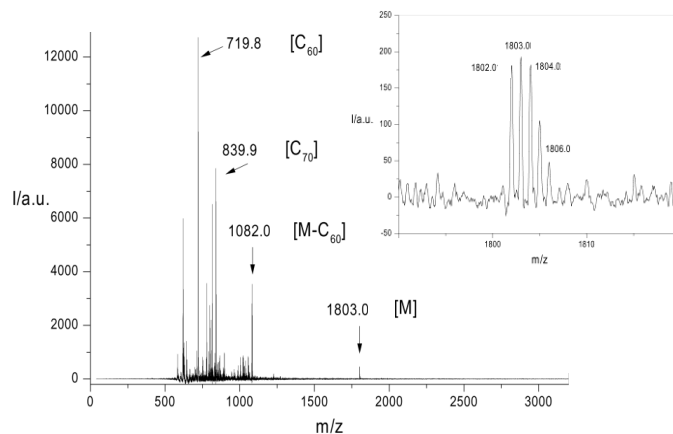


Figura 81. Espectro de masas del dímero **102** y ampliación del pico del ión molecular a 1803.0.

Por último, el análisis mediante HPLC del dímero **102**, nos confirma la presencia de varios loco- y regioisómeros que forman el compuesto, apareciendo varios picos con tiempo de retención parecidos, que muestran un espectro de absorción de UV-Vis similar (Figura 82). Además, se observa la presencia de una pequeña impureza correspondiente al dímero [60]fulleropirrolidinil-[60]fulleropirazolina, formado como resultado del pequeño porcentaje de C₆₀ que se encuentra en las muestras comerciales de C₇₀ (pureza del 97 %).

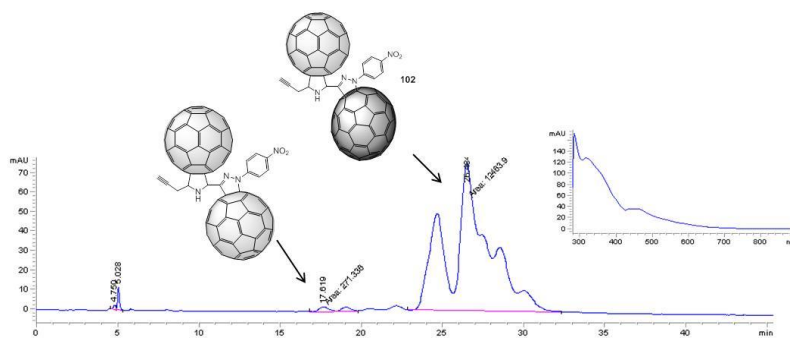
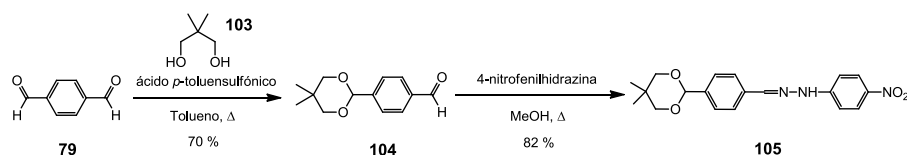


Figura 82. Cromatograma HPLC del dímero **102**. Tiempos de retención para los isómeros: 24.78-31.2 min, (tolueno/acetonitrilo 99:1, 0.7 mL/min). Espectro de UV-Vis que muestran los picos.

Síntesis de los fragmento aceptores unidos mediante un espaciador formado por una unidad de benceno ($A_1S_1A_2$) o por dos ($A_1S_2A_2$)

La obtención de los fragmentos aceptores que contienen espaciadores entre las unidades [60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina, se lleva a cabo mediante un procedimiento similar al seguido para la obtención de **102**. A partir de las hidrazonas derivadas, mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar sobre el C_{70} , se obtienen los formil derivados correspondientes. A estos, se les hace reaccionar con C_{60} y el aminoácido *DL*-propargilglicina para obtener los dímeros de fullereno $A_1S_1A_2$ y $A_1S_2A_2$, para el caso del espaciador formado por una o dos unidad de benceno, respectivamente.

Para la síntesis del fragmento aceptor $A_1S_1A_2$, es necesario preparar la hidrazona **105** que se realiza siguiendo el procedimiento mostrado en el Esquema 21. A partir del benceno-1,4-dicarboxialdehído **79**, mediante reacción con 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (**103**) y cantidades catalíticas de ácido *p*-toluensulfónico a reflujo en tolueno, se protege uno de sus grupos formilo y se obtiene el compuesto **104**.¹⁶⁶ A **104**, se le hace reaccionar con 4-nitrofenilhidrazina a reflujo en MeOH, para obtener la hidrazona **105** en un excelente rendimiento del 82 %, como un precipitado naranja que se purifica mediante recrystalización en MeOH.

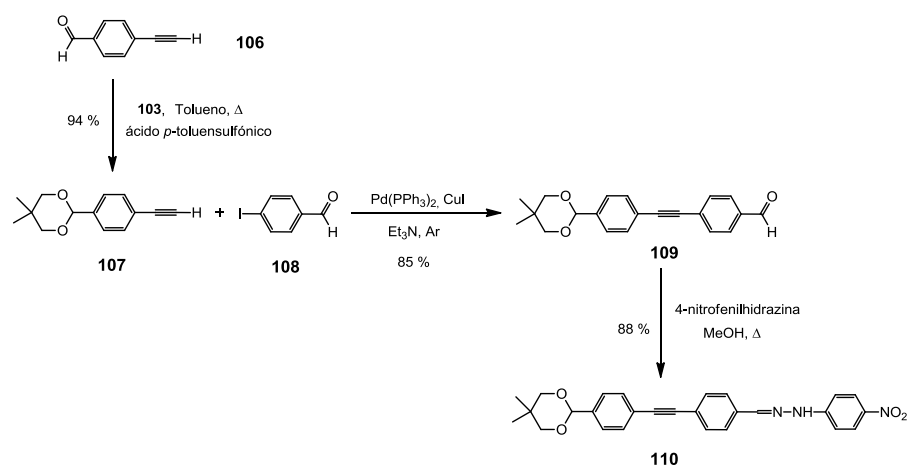


Esquema 21. Síntesis de la hidrazona **105** para la preparación del fragmento aceptor $A_1S_1A_2$.

La síntesis de la hidrazona **110**, para la preparación del fragmento aceptor $A_1S_2A_2$, requiere de más pasos de síntesis que la anterior, siendo necesario en primer lugar, la preparación del dialdehído monoprottegido **109** para realizar la posterior reacción de formación de la hidrazona.

[166] M. Elisa Milanesio and E. N. Durantini, *Synth. Commun.* **2006**, 36, 2135.

El compuesto **109** se sintetiza a partir del *p*-etnilbenzaldehído protegido **107** y el *p*-iodobenzaldehído **108** mediante una reacción de acoplamiento tipo Sonogashira, como se muestra en el Esquema 22. La protección del grupo formilo del *p*-etnilbenzaldehído **106** se lleva a cabo calentando a reflujo con **103** en tolueno y cantidades catalíticas de ácido *p*-toluensulfónico durante 5 h, obteniéndose **107**¹⁶⁷ como un sólido blanco. Finalmente, de la reacción del bisaldehído **109** con 4-nitrofenilhidrazina se obtiene la hidrazona **110** con un 88 % de rendimiento como un sólido naranja oscuro.



Esquema 22. Síntesis de la hidrazona **110** para la preparación del fragmento aceptor $\text{A}_1\text{S}_2\text{A}_2$.

Ambas hidrazonas se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas habituales. De esta forma, en sus espectros de $^1\text{H-NMR}$ se observan las señales que confirman la formación de la hidrazonas a través de los protones CH=N (7.80 y 7.78 ppm) y NH (8.10 y 8.09 ppm) de **105** y **110** respectivamente, así como de la permanencia del grupo protector en el aldehído (5.43 y 5.42 ppm). Además, al comparar ambos espectros, se observa la aparición de un nuevo grupo de señales en la zona aromática de **110**, que corresponde al fragmento *p*-fenilo introducido (Figura 83).

[167] S. Kawabata, I. Yamazaki, Y. Nishimura and A. Osuka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 479.

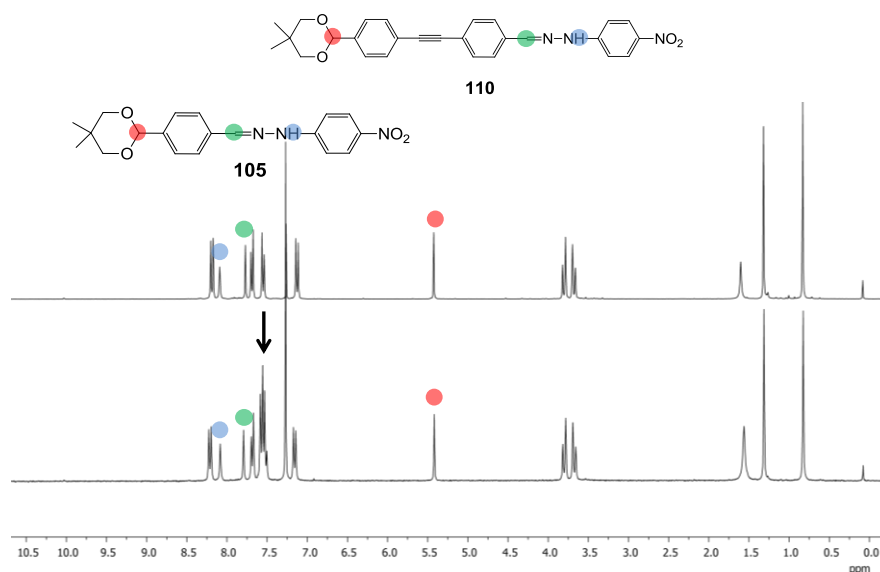
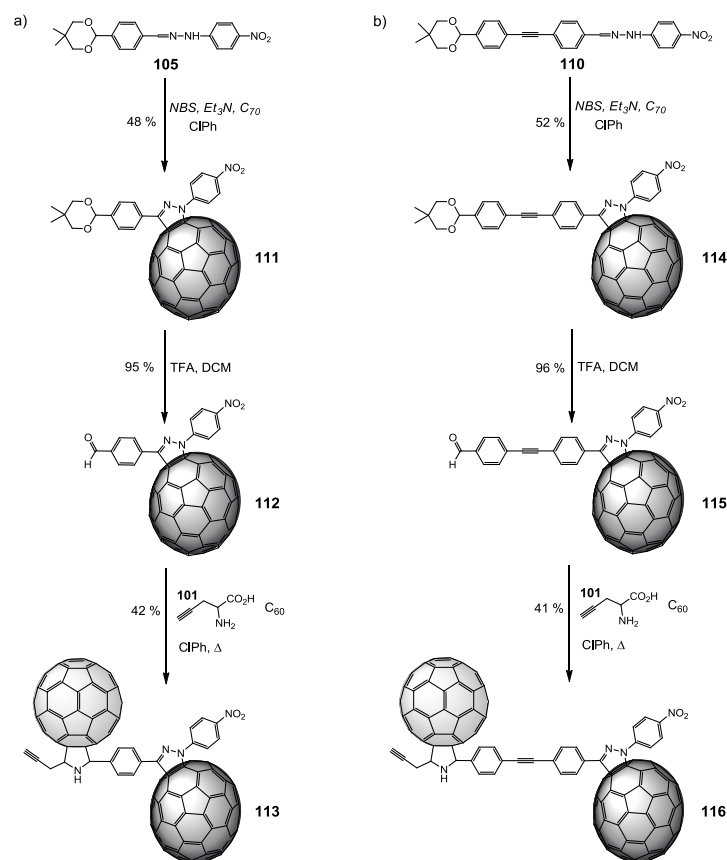


Figura 83. Espectros de $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) de **106** (arriba) y **110** (abajo).

A partir de las hidrazonas **105** y **110**, se prepararon los dímeros **113** y **116** siguiendo el mismo procedimiento sintético para ambos compuestos, como se muestra en el Esquema 23. La hidrazona **105** o **110**, se hace reaccionar con NBS y Et_3N en CIPh a temperatura ambiente, para generar “*in situ*” la nitrilamina correspondiente, la cual, en presencia de C_{70} se cicloadiciona a uno de sus dobles enlaces, obteniendo los derivados protegidos de [70]fulleropirazolina **111** o **114**, como mezcla de loco- y regioisómeros en cada caso. La desprotección de los aldehídos se lleva a cabo mediante tratamiento ácido con TFA a temperatura ambiente, para dar los compuestos formil[70]fulleropirazolina **112** o **115**, respectivamente. Por último, a partir de **112** o **115** y *DL*-propargilglicina (**101**), se forma el correspondiente iluro de azometino que se cicloadiciona al C_{60} , para obtener los dímeros de [60]fulleropirrolidinil-[70]fulleropirazolina **113** ($\text{A}_1\text{S}_1\text{A}_2$) o **116** ($\text{A}_1\text{S}_2\text{A}_2$) con buenos rendimientos, como mezcla de hasta seis posibles isómeros.



Esquema 23. Síntesis de los fragmentos aceptores $\text{A}_1\text{S}_1\text{A}_2$ **113** (a) y $\text{A}_1\text{S}_2\text{A}_2$ **116** (b) en el que las unidades [60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina están unidas a través de un espaciador formado por una o dos unidades de benceno, respectivamente.

La caracterización de los compuestos **111-116** se ha realizado mediante las técnicas de $^1\text{H-NMR}$, FTIR, espectrometría de masas de alta resolución y análisis HPLC. Como ocurría en el caso anterior, en la caracterización del dímero **102**, debido a los isómeros formados en la reacción de cicloadición de la hidrazona correspondiente al C_{70} , los espectros de $^1\text{H-NMR}$ están formados por la mezcla de señales de cada isómero, siendo muy difícil su asignación. Aún así, se puede extraer de ellos información valiosa acerca de la estructura de cada compuesto.

En los espectros de $^1\text{H-NMR}$ de los derivados de [70]fulleropirazolina **111** y **114** se observa la formación del anillo de pirazolina por la aparición del triple

de señales respecto del espectro de la hidrazona de partida **105** (Figura 84). Esto es así, debido a los tres loco- y regioisómeros formados de cada compuesto en la reacción de cicloadición sobre el C₇₀. De esta manera, se puede ver un aumento del número de señales en la zona aromática correspondientes a los sistemas *p*-nitrofenilo y *p*-fenilo. Adicionalmente, se observa que la señal que asegura la presencia del grupo protector del aldehído en la estructura de cada compuesto, y que en las hidrazonas **105** y **110** aparecía a 5.43 y 5.42 ppm como sendos singletes, ahora aparecen a 5.59, 5.41 y 5.39 ppm, y a 5.44, 5.39 y 5.38 ppm en **111** y **114**, respectivamente, como tres singletes en vez de uno.

La desprotección de **111** y **114** se confirma por la aparición de las señales correspondientes a los aldehídos en sus respectivos espectros, observándose de nuevo tres señales por cada compuesto (**112** y **115**) debido a los isómeros.

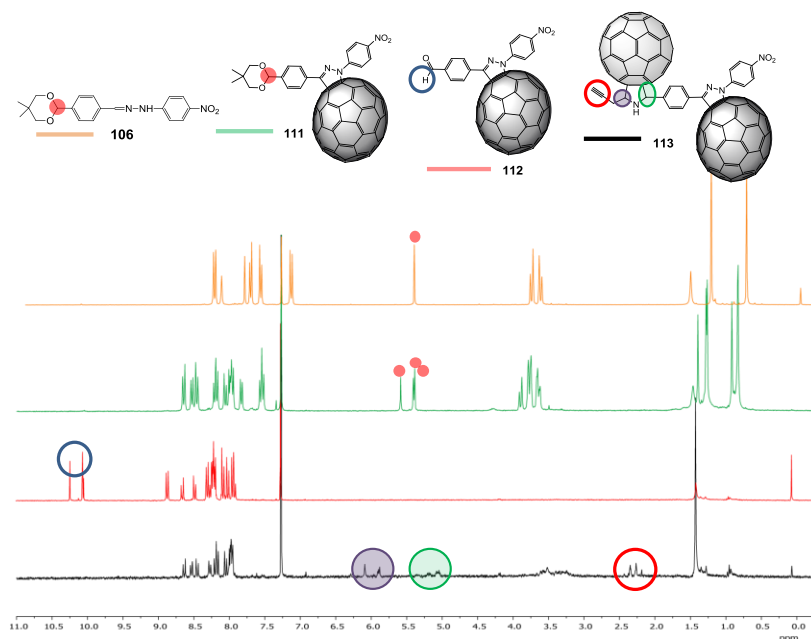


Figura 84. Espectros de ¹H-NMR (CS₂:CDCl₃, 300 MHz) de **105**, **111**, **112** y **113**.

Para la caracterización de los dímeros **113** y **116** se ha seguido un procedimiento similar al utilizado para **102**. Si comparamos los espectros de los formilderivados **112** y **115** con los dímeros **113** y **116**, se observa la desaparición de los singletes de los aldehídos a 10.24, 10.06 y 10.04 ppm y a 10.09, 10.04 y 10.03 ppm, respectivamente, apareciendo nuevas señales en la

parte aromática, que corresponden a los sistemas aromáticos de los anillos *p*-nitrofenilos de los nuevos isómeros obtenidos con la formación del anillo de pirrolidina. Además, los espectros de **113** y **116** muestran dos nuevos grupos de señales, en torno a 6.10-5.85 ppm y 5.25-5.00 ppm, que corresponden a los protones de los anillos de pirrolidina. Por último, la aparición de varios multipletes entre 2.43 y 2.25 ppm nos confirma la presencia de los alquinos terminales en la molécula (Figura 85).

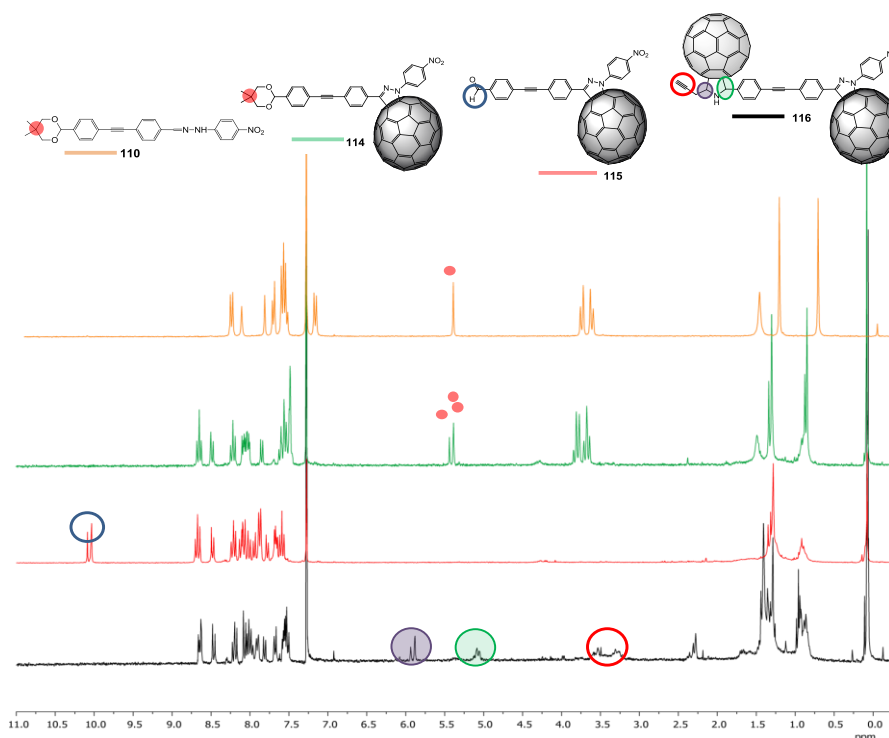


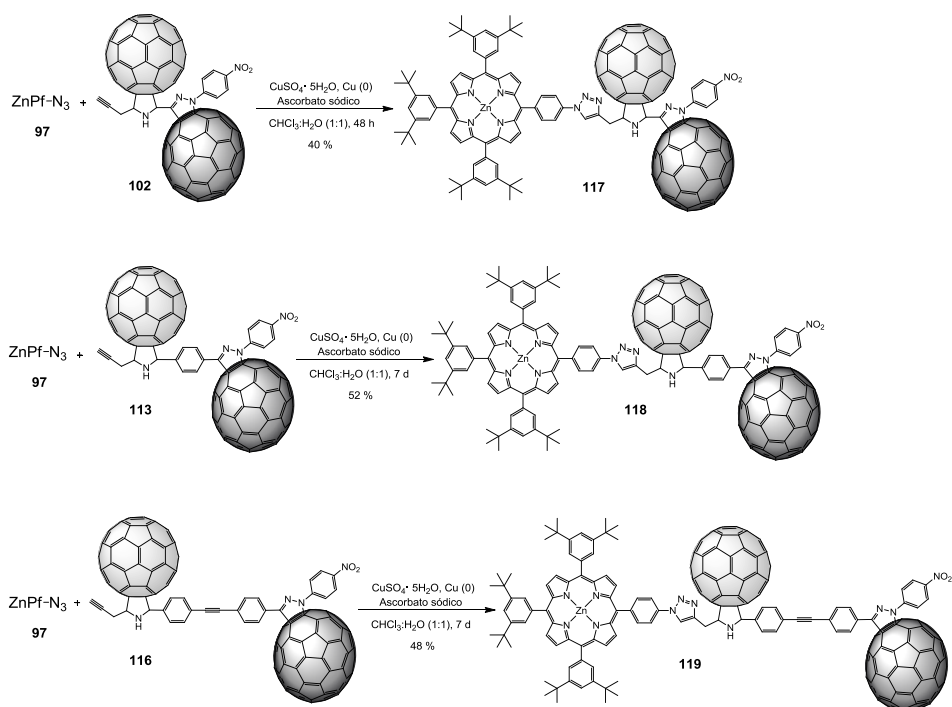
Figura 85. Espectros de ^1H -NMR ($\text{CS}_2:\text{CDCl}_3$, 300 MHz) de **110**, **114**, **115** y **116**.

Con el fin de asegurar la presencia de los grupos alquino terminales en la estructura de los dímeros **113** y **116**, se realizaron sus espectros de IR mostrando las bandas características de estos a 3295 (C-H) y 2322 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} para **113**, y a 3293 (C-H) y 2321 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} para **116**. Además, tanto en **113** como en **116**, se observan las bandas a 830, 836 cm^{-1} y 526, 527 cm^{-1} respectivamente, que nos indica la presencia de C_{70} y C_{60} en los nuevos compuestos. Finalmente, la estructura química y pureza de los nuevos dímeros se confirma a través de espectrometría de masas de alta resolución, realizada

por MALDI en modo positivo, y los análisis de HPLC. Los espectros de masas de cada dímero muestran tanto el pico del ión molecular M^+ (**113**: 1880.1393, calculado para $C_{148}H_{14}N_4O_2 = 1879.1150$ [M]; **116**: 1980.1877, calculado para $C_{156}H_{18}N_4O_2 = 1979.1463$ [M]), como los picos de C_{60} y C_{70} , respectivamente. Además, en ambos compuestos aparece el pico correspondiente a $M-C_{60}$ (**113**: 1159.1098; **116**: 1259.1459), muy característico en este tipo de sistemas, como comentamos anteriormente. Por último, el análisis HPLC de cada dímero muestra dos picos con tiempos de retención similares (**113**: 24.7 y 25.1 min; **116**: 27.5 y 30.1 min) con un espectro de absorción de UV-Vis similar, debido a los diferentes isómeros que forman los compuestos, al igual que ocurría con el dímero **102**.

Síntesis de las tríadas DA_1A_2 , $DA_1S_1A_2$ y $DA_1S_2A_2$

Una vez preparados el fragmento dador (**97**) y los fragmentos aceptores A_1A_2 (**102**), $A_1S_1A_2$ (**113**) y $A_1S_2A_2$ (**116**), se ha llevado a cabo la síntesis de las tríadas **117**, **118** y **119** a través de la unión covalente de ambos fragmentos. Dichas tríadas, se han obtenido mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar catalizada por cobre, entre la azida de la porfirina **97** y el alquino del dímero de fullereno **102**, **113** o **116** respectivamente, uniéndose ambos fragmentos mediante un puente triazol por las posiciones 1,4. La reacción se lleva a cabo en una mezcla de $CHCl_3:H_2O$ 1:1 a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón, obteniendo cada una de las tríadas como mezcla de hasta seis isómeros (Esquema 24).



Esquema 24. Síntesis de las tríadas DA₁A₂ **117**, DA₁S₁A₂ **118** y DA₁S₂A₂ **119**.

La caracterización de las tríadas **117**, **118** y **119** se ha realizado mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas, análisis HPLC, UV-Vis y voltamperometría de onda cuadrada. En este caso, como en los compuestos anteriores, debido a su baja solubilidad y a la mezcla de isómeros que forman cada tríada, ha sido imposible el análisis de su estructura por resonancia magnética nuclear de protón. Las señales de la zona aromática de sus espectros, aparecen como señales anchas debido a la mezcla de los múltiples protones que tienen las tríadas en esta zona, tanto del fragmento porfirina como del dímero de fullereno. Además, aparecen otras señales anchas en las zonas de 5.50 y 3.50 ppm, que pueden ser debidas a los protones de la pirrolidina y a los del fragmento metilo adyacente (Figura 86).

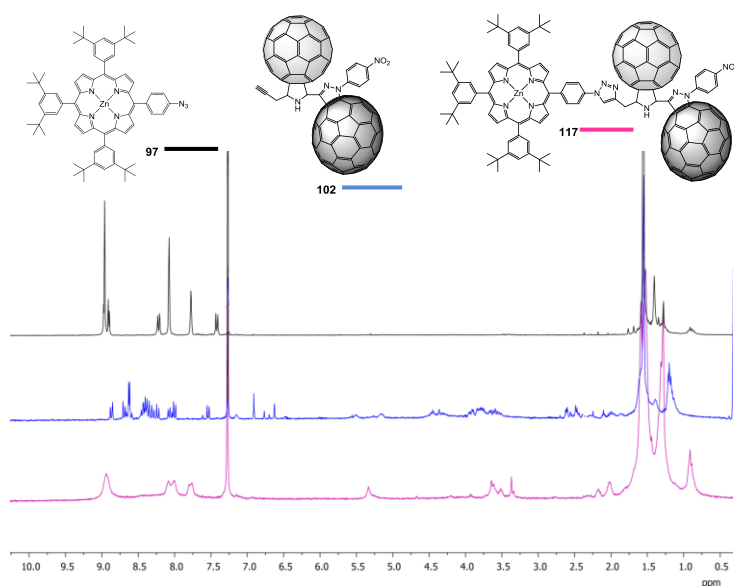


Figura 86. Espectros de ^1H -NMR ($\text{CS}_2:\text{CDCl}_3$, 300 MHz) de **97**, **102** y **117**.

El conjunto de señales encontradas en los espectros de ^1H -NMR indican la posible presencia de los dos fragmentos en la molécula (ZnP y dímero de fullerenos), pero no aportan mucha información acerca de su estructura. Es por ello, que se han tenido que utilizar otras técnicas para la confirmación de las estructuras de las tríadas.

En primer lugar, se llevaron a cabo los espectros de IR. La aparición de la señal a 1592 , 1591 y 1590 cm^{-1} en **117**, **118** y **119** respectivamente, característica del grupo triazol, nos indica que la unión del fragmento dador y el aceptor se ha producido. Además, en la zona de $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, se muestra un aumento tanto en número como en intensidad de las bandas respecto a las encontradas en los espectros de los dímeros **102**, **113** y **116**, indicando la existencia de un mayor número de CH aromáticos en los nuevos compuestos. Finalmente, las señales que aparecen a 834 y 530 cm^{-1} , indican la presencia de C_{70} y C_{60} respectivamente, en las tríadas.

Por otra parte, los espectros de absorción de UV-Vis de **117**, **118** y **119** muestran que tanto el fragmento dador (ZnP) como el fragmento aceptor (dímero de fullereno) están presentes en sus estructuras (Figura 87). Si comparamos los espectros de absorción de los dímeros (**102**, **113** y **116**) con los

de sus respectivas tríadas (**117**, **118** y **119**), se observa que la absorción que presentan las últimas es la suma de las absorciones de cada fragmento que las componen. De esta manera, aparecen tanto las bandas Soret y Q características de la ZnP a 426, 557 y 597 nm, como las de los dímeros de fullereno a 253/315 nm y 360/465 nm correspondientes al C₆₀ y C₇₀, respectivamente.

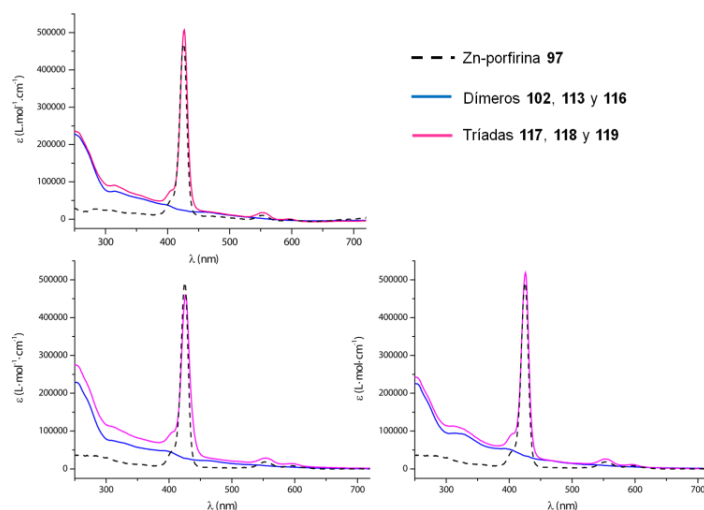


Figura 87. Espectro de UV-Vis realizado en CHCl₃ a 25 °C de: a) **97**, **102** y **117**; b) **97**, **113** y **116** y c) **97**, **116** y **119**.

La estructura de la tríadas **117**, **118** y **119** se confirmó mediante espectrometría de masas. Los espectros de masas de cada tríada muestran el pico del ión molecular (**117**: 2859.7 [M⁺], calculado para C₂₁₀H₈₅N₁₁O₂Zn = 2858.6 [M]; **118**: 2934.7 [M⁺], calculado para C₂₁₆H₈₉N₁₁O₂Zn = 2935.7 [M]; **119**: 3034.6 [M⁺], calculado para C₂₂₄H₉₃N₁₁O₂Zn = 3035.7 [M]) así como los picos del C₆₀ y C₇₀, respectivamente (Figura 88). Además, también se observa en cada una de ellas la fragmentación correspondiente a la pérdida de C₆₀ ([M-C₆₀]), tan característica en este tipo de sistemas, que confirma la estructura de las tríadas.

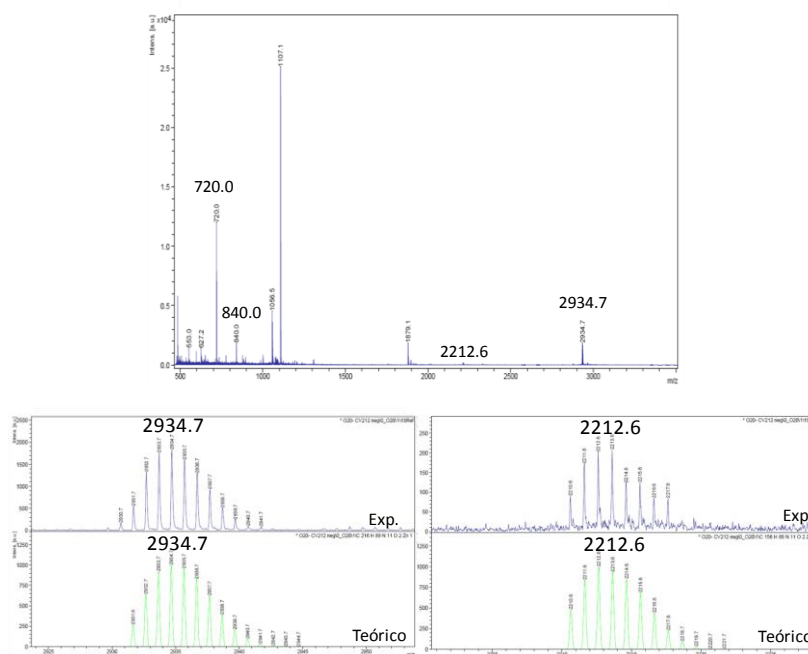


Figura 88. Espectro de masas de la tríada **118** realizado mediante MALDI en modo negativo. Ampliaciones del pico del ión molecular y del pico correspondiente a la pérdida de C_{60} .

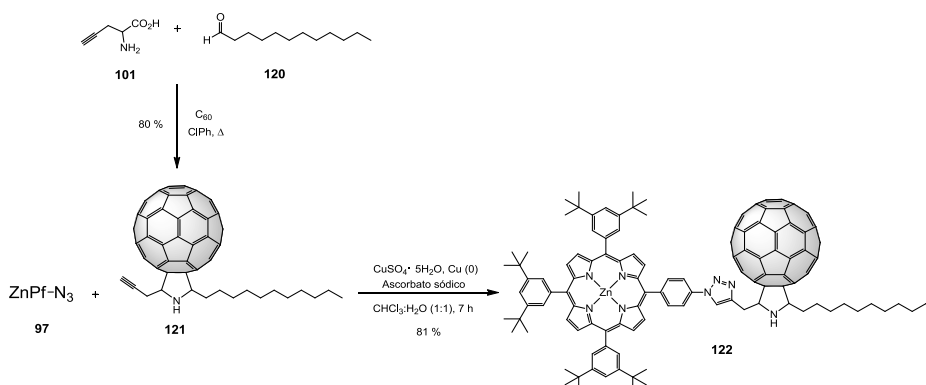
En los análisis de las tríadas realizados mediante HPLC, se observa la presencia de una sola señal ancha para **117** con tiempos de retención de 14.2-25.2 min, para **118** de 15.2-21.4 min y para **119** de 18.5-23.8 min. La anchura de la señal obtenida es debida a un conjunto de varios picos con tiempos de retención muy similares que no se llegan a separar. Este conjunto de señales es provocado, como ya se vio para los dímeros **102**, **113** y **116**, por la mezcla de isómeros que forman cada tríada.

Finalmente, hemos realizado el estudio de las propiedades electroquímicas de **117**, **118** y **119**, el cual será detallado más adelante, que además de proporcionarnos información acerca de la capacidad redox de estos compuestos, nos sirve como complemento a la caracterización estructural de los mismos.

Síntesis de la díada de referencia (DA_1):

Como se mencionó anteriormente, adicionalmente a la síntesis de las tríadas **117**, **118** y **119** se ha preparado una díada referencia DA_1 **122**, que está formada por ZnP como fragmento dador y [60]fulleropirrolidina como fragmento aceptor.

El procedimiento para la obtención de la díada **122**, similar al seguido para las tríadas, consiste en la unión covalente del fragmento dador (azida de la ZnP **97**) y el fragmento aceptor (alquino [60]fulleropirrolidina **121**) mediante un puente triazol. El alquino [60]fulleropirrolidina **121** se sintetiza mediante una reacción de Prato, entre el aldehído **120** y el aminoácido *DL*-propargilglicina (**101**) sobre C_{60} , obteniendo **121** con muy buenos rendimientos. A través de la reacción de cicloadición 1,3-dipolar catalizada por cobre, de la azida de la porfirina de Zn **97** y el alquino terminal de **121**, se llega a la díada **122** deseada (Esquema 25).



Esquema 25. Síntesis de la díada de referencia DA_1 **122**.

Estos compuestos fueron caracterizados mediante las mismas técnicas espectroscópicas utilizadas anteriormente para las tríadas. Así, al comparar los espectros de 1H -NMR de la díada **122** y de los de los fragmentos que la componen (ZnP **97** y la [60]fulleropirrolidina **121**) se observa que el espectro de **122** está formado por las señales de ambos fragmentos confirmando su presencia en la estructura.

De la misma manera que ocurría para las tríadas, el espectro de IR de **122**, muestra una banda a 1591 cm^{-1} , característica del fragmento triazol, que pone de

manifiesto el tipo de unión covalente producido para formar la díada. Además, los espectros de absorción UV-Vis realizados muestran las absorciones características tanto de la porfirina de zinc (banda Soret: 426 nm; bandas Q: 552/595 nm), como del [60]fulleropirrolidina (258/310 nm).

Finalmente, la estructura y pureza de **122** se confirma mediante espectrometría de masas, realizada mediante MALDI en modo positivo, y análisis de HPLC (Figura 89). El espectro de masas de la díada muestra el pico del ión molecular M^+ a 2010.8 (calculado para $C_{144}H_{104}N_8Zn = 2009.7$ [M]), un pico correspondiente a la pérdida de C_{60} ($[M-C_{60}]$: 1289.7), así como los de C_{60} y C_{70} , respectivamente. Además, en este caso, también se observa un pico correspondiente a $M-C_{60}-N_2$ (1261.7), provocado por la extrusión de nitrógeno del anillo del triazol. Por otra parte, el espectro de HPLC de la díada, muestra dos picos con tiempos de retención de 6.2 y 12.5 min que no se llegan a separar provocado por los dos isómeros que forman la díada.

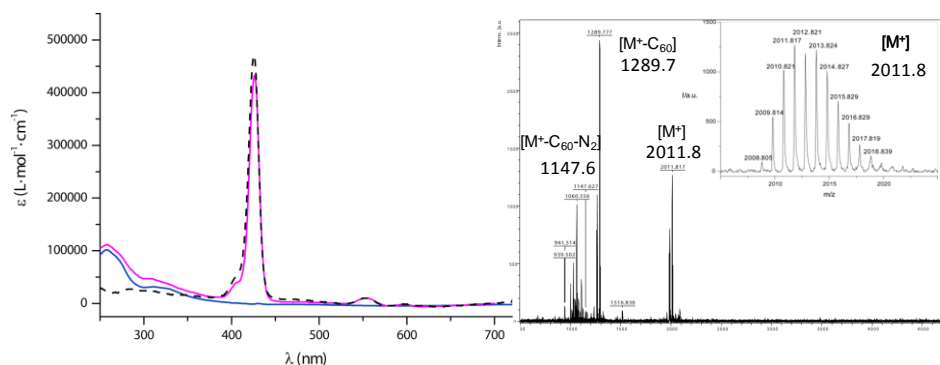


Figura 89. Espectro de absorción de UV-Vis realizado en $CHCl_3$ a temperatura ambiente de **97**, **121** y **122** (izquierda). Espectro de masas MALDI positivo de la díada **122** y ampliación del pico del ión molecular M^+ (derecha).

4.2.2.1.2. Estudio electroquímico ($ZnP-C_{60}-C_{70}$)

Las propiedades electroquímicas de las tríadas **117**, **118** y **119** han sido estudiadas mediante voltamperometría de onda cuadrada usando como electrolito Bu_4NClO_4 0.1 M en *o*-DCB/MeCN 4:1, a temperatura ambiente.

Para realizar el estudio completo sobre las propiedades electroquímicas de las tríadas, fue necesario el estudio de sus fragmentos por separado. En este sentido, en primer lugar se realizaron los voltamperogramas de la azida de la

porfirina de zinc **97**, a continuación se llevaron a cabo los de los dímeros **102**, **113** y **116** y, finalmente, los de las tríadas **117**, **118** y **119**. Además, también fueron realizados los estudios de la díada referencia **122**.

Los voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos de la ZnP **97**, muestran dos procesos de oxidación a +0.52 y +0.90 V, correspondientes a la formación del catión radical y del dicatión de la ZnP respectivamente. Por otra parte, en el voltamperograma de reducción aparecen tres ondas a -1.62, -1.84 y -2.00 V. Dos de estas ondas (-1.64 y -2.00 V) corresponden a la formación del anión radical y del dianión de la porfirina, mientras que la otra (-1.84 V) se relaciona con la reducción del fragmento azida (Figura 90).

Para el estudio electroquímico de los dímeros **102**, **113** y **116**, conviene recordar que las moléculas de fullereno de C₆₀ y el C₇₀ muestran procesos de reducción iguales.^{21,139a} Esto significa, que las ondas de reducción de cada uno de ellos tienen valores muy parecidos, así como el desplazamiento que sufren cuando son funcionalizados de la misma forma. Teniendo en cuenta esto, se observa que los voltamperogramas de **102**, **113** y **116**, se caracterizan por la aparición de dos grupos de ondas distintos (Figura 90). Este comportamiento se debe a los dos fragmentos de fullereno diferentes que conforman la molécula, [60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina, como ya se vio en el trabajo realizado previamente en nuestro grupo de investigación con los dímeros **15**, **16** y **17**⁴⁸ comentado en el apartado de antecedentes.

El primer grupo de ondas de reducción aparece a unos potenciales de -0.72, -1.13, -1.50 y -1.87 V para **102**, de -0.75, -1.12, -1.48 y -1.79 V para **113**, y de -0.74, -1.12, -1.47 y -1.77 V para **116**, y corresponden a los procesos de reducción del fragmento [70]fulleropirazolina. Estos valores son muy similares a los obtenidos con el C₇₀ sin funcionalizar, y se deben al efecto electrónico que ejerce el átomo de nitrógeno del anillo de pirazolina sobre el fullereno, al estar unido directamente a él. Por otra parte, el segundo grupo de ondas de reducción, correspondiente al fragmento [60]fulleropirrolidina, está desplazado catódicamente respecto al primero mostrando unos valores de -0.85, -1.26, -1.64 y -2.02 V para **102**, de -0.86, -1.24, -1.60 y -1.95 V para **113**, y de -0.85, -1.24, -1.58 y -1.92 V para **116**.

Los voltamperogramas obtenidos para las tríadas **117**, **118** y **119**, muestran las ondas características de cada fragmento que las componen. De este modo, en

el voltamperograma de oxidación, aparecen dos ondas correspondientes al fragmento ZnP, mientras que el de reducción muestra tanto las ondas características de la ZnP como la de los dímeros de fullereno, respectivamente. Es por ello, que la presencia de ambos grupos de ondas nos sirve como complemento de la caracterización estructural de cada una de las tríadas, poniendo de manifiesto la presencia de ambos fragmentos en la molécula (porfirina de zinc y dímero de fullerenos).

En los procesos de reducción que se observan en los voltamperogramas de las tríadas, las ondas de reducción de los fragmentos de ZnP (-1.62, -1.84 y -2.00 V), se ven solapadas con la tercera y cuarta onda de reducción del fragmento [60]fulleropirrolidina, así como con la cuarta onda de reducción del fragmento [70]fulleropirazolina, respectivamente, como se muestra en la Figura 90.

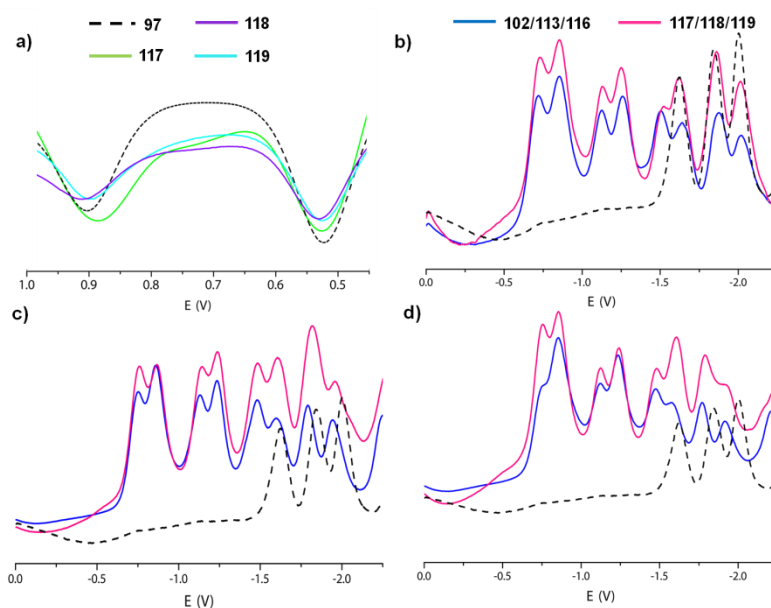


Figura 90. Voltamperogramas de onda cuadrada de: a) oxidación de **97**, **117**, **118** y **119**; b) reducción de **97**, **102** y **117**; c) reducción de **97**, **113** y **118**; d) reducción de **97**, **116** y **119** (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

Los potenciales de reducción (Tabla 6) y de oxidación (Tabla 7) obtenidos para las tres tríadas son muy parecidos entre ellos, variando sólo en 1 o 2 mV.

Esto pone de manifiesto que el comportamiento electroquímico de cada una de ellas es independiente de la separación de los fragmentos [60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina, como se observa en los valores de las tablas.

Comp.	E^1_{red}		E^2_{red}		E^3_{red}		E^4_{red}	E^5_{red}	E^6_{red}		E^7_{red}
97	-	-	-	-	-	-	-1.62	-1.84	-	-	-2.00
102	-0.72	-0.85	-1.13	-1.26	-1.50	-1.64	-	-	-1.87	-2.02	-
113	-0.75	-0.86	-1.12	-1.24	-1.48	-1.60	-	-	-1.79	-1.95	-
116	-0.74	-0.85	-1.12	-1.24	-1.47	-1.58	-	-	-1.77	-1.92	-
117	-0.72	-0.85	-1.13	-1.25	-1.52	-1.62 ^a	-	-	-1.86 ^a	-2.01 ^a	-
118	-0.76	-0.87	-1.14	-1.23	-1.48	-1.60 ^a	-	-	-1.82 ^a	-1.96 ^a	-
119	-0.75	-0.86	-1.12	-1.24	-1.48	-1.61 ^a	-	-	-1.80 ^a	-1.96 ^a	-
121	-	-0.90	-	-1.31	-	-	-	-	-1.85	-2.09	-
122	-	-0.90	-	-1.31	-	-	-1.69	-	-1.86 ^a	-	-2.03
C₆₀	-0.76	-	-1.19	-	-	-1.65	-	-	-	-2.11	-
C₇₀	-0.75	-	-1.16	-	-	-1.57	-	-	-	-1.98	-

^a Solapamiento de las ondas de reducción de la ZnPf con las del dímero de fullereno.

Tabla 6. Valores de los potenciales de reducción de la Zn-porfirina **97**, de los dímeros de fullereno **102**, **113** y **116**, de las tríadas **117**, **118** y **119**, de los compuestos referencia **121** y **122** y de los fullerenos C₆₀ y C₇₀ (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

Compuesto	E^1_{ox}	E^2_{ox}
97	+0.52	+0.90
117	+0.52	+0.89
118	+0.53	+0.91
119	+0.52	+0.89
122	+0.52	+0.89

Tabla 7. Valores de los potenciales de oxidación de la Zn-porfirina **97**, de las tríadas **117**, **118** y **119** y de la díada referencia **122** (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

Finalmente, se llevó a cabo el estudio de las propiedades electroquímicas de la [60]fulleropirrolidina **121** y la díada referencia **122**. Sus voltamperogramas muestran los procesos de reducción característicos de los monoadductos de fullereno (**121**: -0.90, -1.31, y -1.85 V; **122**: -0.90, -1.31, -1.69, -1.86 y -2.03 V), además de las ondas características del fragmento de ZnP en la díada **122** (+0.52 y +0.89 V). En este caso, sólo una onda de reducción de la [60]fulleropirrolidina se solapa con una de las ondas de la porfirina de zinc, como se muestra en la Figura 91.

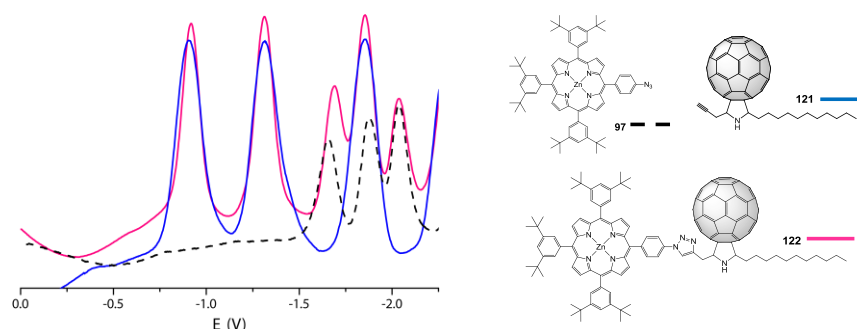


Figura 91. Voltamperogramas de onda cuadrada de reducción de **97**, **121** y **122**; (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

El estudio electroquímico realizado de las tríadas pone de manifiesto la capacidad de estas para participar en procesos de PET debido a la presencia de la ZnP con capacidad dadora y de los fullerenos con diferente capacidad aceptora. Además, en los nuevos compuestos, se mantiene el distinto carácter reductor de los diferentes fragmentos fullerénicos que forman la molécula, mostrando el fragmento [70]fulleropirazolina mayor poder reductor que el de la [60]fulleropirrolidina. Esto confirma la existencia de un gradiente electroquímico en las nuevas tríadas, desde la porfirina al fragmento [70]fulleropirazolina.

4.2.2.1.3. Estudio fotofísico (ZnP-C₆₀-C₇₀)

El estudio fotofísico se ha llevado a cabo en el grupo del Prof. Dirk Guldi en la Universidad de Erlangen, Alemania. Hasta el momento, sólo tenemos información acerca de los estudios realizados en la tríada **117**, que son los que se expondrán a continuación.

El estudio del comportamiento fotofísico en disolución de la tríada **117** fue realizado mediante la técnica de espectroscopia de absorción con resolución temporal, usando THF como disolvente. En primer lugar, se estudiaron los fragmentos ZnP (**97**), [60]fulleropirrolidina **121**, dímero [60]fulleropirrolidinil-[70]fulleropirazolina **102**, respectivamente, por separado, para luego pasar al estudio de la díada referencia **122** y de la tríada **117**.

La fotoexcitación del fragmento de ZnP **97** a 550 nm muestra la formación inicial del estado excitado singlete superior, que se desactiva rápidamente hacia el estado excitado singlete inferior con máximos característicos de 455, 580 y 630 nm. A su vez, el estado excitado singlete inferior, se desactiva mediante un cruce intersistémico hacia el estado excitado triplete mostrando un máximo a 840 nm.¹⁶⁸ Por otra parte, al irradiar el fragmento [60]fulleropirrolidina **121** se observa la generación del estado excitado singlete con máximos de absorción de 610/920, característicos del C₆₀. Este estado singlete, se desactiva rápidamente (~1.4 ns) mediante un cruce intersistémico hacia el estado triplete, mostrando su máximo de absorción a 700 nm. Cuando el dímero **102** es irradiado a 550 nm se observa la formación de los estados excitados singletes tanto del C₆₀ como del C₇₀, con máximos de 610/920 y 610/1290 nm, respectivamente. En principio, los estados excitados singletes de ambos fragmentos se desactivan mediante un cruce intersistémico hacia los estados tripletes, pero sólo se encontró evidencia de este proceso para el fragmento de C₇₀, mostrando su máximo característico a 970 nm.^{140a,169}

Complementariamente a la espectroscopia de absorción con resolución temporal de los fragmentos dador y aceptor que componen la tríada **117**, se realizaron estudios espectroelectroquímicos de **97**, C₆₀ y C₇₀. A través de dichos estudios fue posible asignar la “huella espectroscópica” tanto de la especie oxidada de la ZnP (ZnP^{•+}: 455 nm) como de las especies reducidas de los fullerenos (C₆₀^{•-}: 1015 nm y C₇₀^{•-}: 1300 nm).^{141,170}

El espectro de absorción con resolución temporal de **122** a 550 nm muestra inicialmente un máximo de absorción a 455 nm. Cuando esta banda de

[168] L. Pekkarinen and H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2407.

[169] N. M. Dimitrijevic and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4811.

[170] D. M. Guldi, A. Hirsch, M. Scheloske, E. Dietel, A. Troisi, F. Zerbetto and M. Prato, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4968.

absorción empieza a desaparecer, simultáneamente una nueva banda comienza a crecer con un máximo a 630 nm que va acompañada de otro a 1005 nm (Figura 92). Basándonos en los estudios de espectroelectroquímica realizados previamente, estas bandas pueden ser asignadas al catión radical de la porfirina de Zn ($\text{ZnP}^{\bullet+}$) y al anión radical del C_{60} ($\text{C}_{60}^{\bullet-}$) respectivamente. La detección de estos picos pone de manifiesto la formación del par radical $\text{ZnP}^{\bullet+} - \text{C}_{60}^{\bullet-}$, confirmando la existencia de una transferencia electrónica fotoinducida desde la porfirina de zinc al [60]fulleropirrolidina, que muestra un tiempo de vida de 1.4 ns.

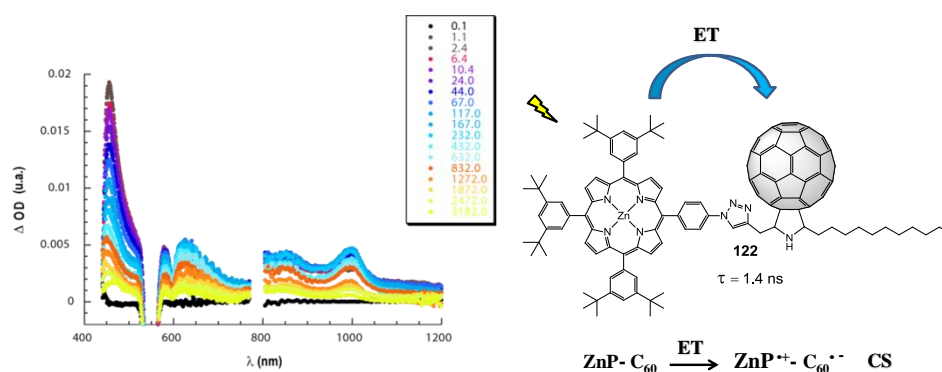


Figura 92. Espectro de absorción con resolución temporal obtenido a 550 nm en THF de **122** y proceso PET que se lleva a cabo para obtener el estado CS $\text{ZnP}^{\bullet+} - \text{C}_{60}^{\bullet-}$.

Finalmente, se llevó a cabo el estudio de la tríada **117**. De la fotoexcitación de **117** a 550 nm se obtiene un espectro de absorción con resolución temporal en el que aparecen tanto la “huella espectroscópica” de catión radical de la porfirina de zinc a 455 ($\text{ZnP}^{\bullet+}$), como de los aniones radicales del C_{60} ($\text{C}_{60}^{\bullet-}$) y C_{70} ($\text{C}_{70}^{\bullet-}$) a 1005 y 1315 nm, respectivamente (Figura 93). Esto pone de manifiesto la formación de dos estados CS diferentes (CS_1 : $\text{ZnP}^{\bullet+} - \text{C}_{60}^{\bullet-} - \text{C}_{70}$ y CS_2 : $\text{ZnP}^{\bullet+} - \text{C}_{60} - \text{C}_{70}^{\bullet-}$) provocado por dos ET distintas. El estudio en profundidad de las cinéticas de los procesos de PET que tienen lugar en la tríada, determina que el tiempo de vida del anión radical $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ es de 135 ps. Si comparamos este valor con el obtenido para el estado CS $\text{ZnP}^{\bullet+} - \text{C}_{60}^{\bullet-}$ de la díada de referencia **122** (1.4 ns), se observa que el estado con separación de cargas $\text{ZnP}^{\bullet+} - \text{C}_{60}^{\bullet-} - \text{C}_{70}$ se desactiva más rápido que en la díada. Este comportamiento es debido a la existencia de una segunda transferencia electrónica (ET_2) que se lleva a cabo desde el fragmento C_{60} al C_{70} para formar el estado CS_2 final $\text{ZnP}^{\bullet+} - \text{C}_{60} - \text{C}_{70}^{\bullet-}$.

($\tau \sim 100$ ns). Cabe destacar, que la segunda transferencia electrónica que se lleva a cabo está provocada por la distinta capacidad aceptora mostrada por los [60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina.

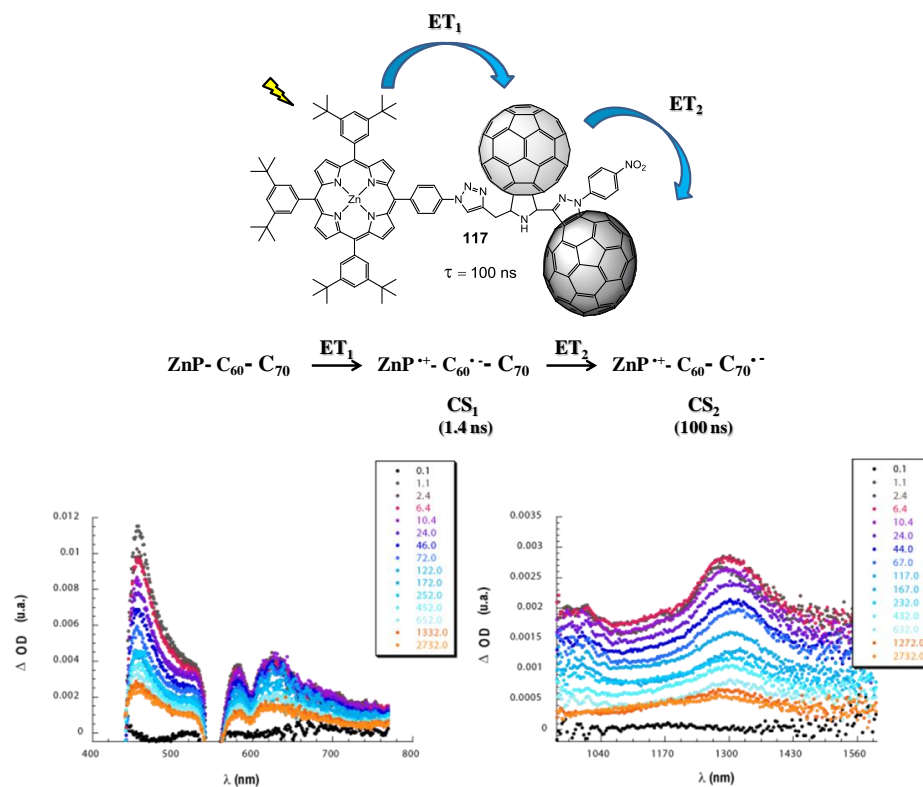


Figura 93. Espectros de absorción con resolución temporal obtenido a 550 nm en THF de **117** y proceso PET que se lleva a cabo mediante dos ET consecutivas para obtener el estado CS_2 $ZnP^{++}-C_{60}-C_{70}^{++}$.

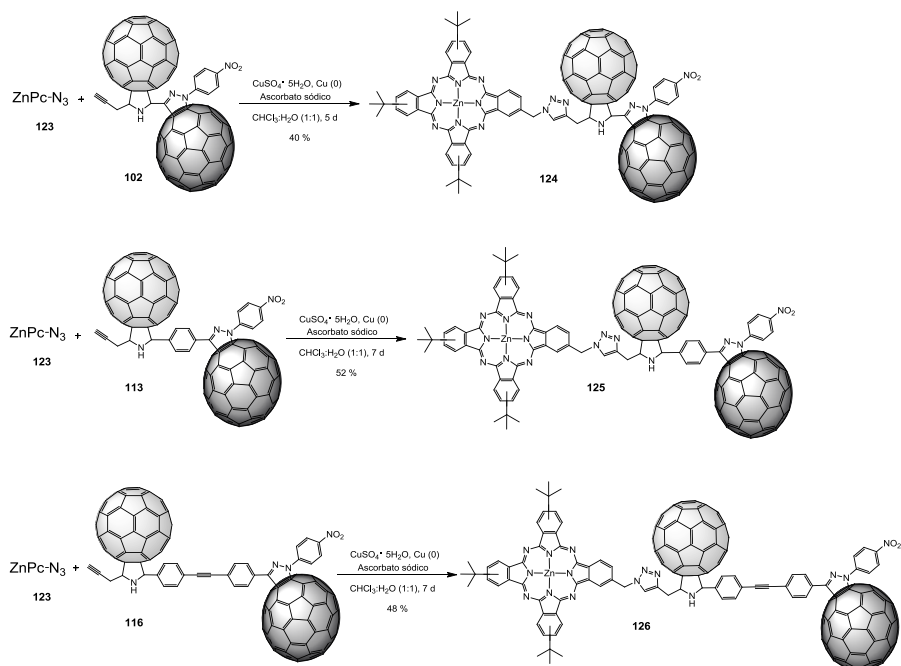
Los estudios fotofísicos confirman que la existencia de un gradiente electroquímico unidireccional entre las unidades que forman las tríadas, desde la ZnP hasta el fragmento [70]fulleropirazolina, permite que se pueda llevar a cabo dos transferencias electrónicas consecutivas poniendo de manifiesto el acertado diseño de estos sistemas fotosintéticos artificiales.

4.2.2.1.4 Síntesis de los sistemas DA₁A₂ (ZnPc-C₆₀-C₇₀)

Con el fin de estudiar la influencia del fragmento dador en los sistemas DA₁A₂ basados en dímeros de fullerenos, se han preparado tres nuevas tríadas utilizando como fragmento dador una ftalocianina de zinc. Este trabajo ha sido llevado a cabo en colaboración con el grupo del Prof. Tomás Torres de la Universidad Autónoma de Madrid.

La síntesis de las tríadas **124**, **125** y **126** se ha llevado a cabo mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar catalizada por cobre entre la ftalocianina de zinc **123**^[17] y el alquino de los dímeros **102**, **113** y **116**, usando las mismas condiciones utilizadas para la síntesis de las tríadas con ZnP (**117**, **118** y **119**) (Esquema 26). Para la purificación de estos compuestos ha sido necesaria una primera cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente hexano:THF (7:3), seguida de una posterior separación mediante cromatografía de exclusión de tamaño sobre Bio-Beds (S-X1, 200-400 mesh) en THF. Finalmente, cada tríada se centrifugó en pentano y DCM hasta que el líquido sobrenadante fue incoloro obteniéndose en cada caso las tríadas **124**, **125** y **126** como sólidos verdes.

[171] A. M. López, F. Scarel, N. R. Carrero, E. Vázquez, A. Mateo-Alonso, T. D. Ros and M. Prato, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4450.



Esquema 26. Síntesis de las tríadas DA₁A₂ **124**, DA₁S₁A₂ **125** y DA₁S₂A₂ **126**.

Es importante recordar que la utilización de precursores monosustituídos, tanto en posición 3 como en posición 4, para la síntesis de las ftalocianinas conduce generalmente a una mezcla de cuatro posibles regiosímeros muy difíciles de separar (Figura 94).¹⁷² Debido a que la azida de la ftalocianina de zinc **123** se obtiene como mezcla de regioisómeros, la unión de esta a los correspondientes dímeros **102**, **113** y **116**, también obtenidos como mezcla de hasta seis isómeros, provoca que el número total de isómeros que forman cada tríada pueda ser de hasta veintiséis. Este elevado número de isómeros, junto con su baja solubilidad en la mayoría de disolventes orgánicos, hace que la caracterización estructural en este caso sea especialmente difícil, siendo imposible extraer ninguna información de sus espectros de ¹H-NMR. Por lo tanto, la tríadas **124**, **125** y **126** han sido caracterizadas mediante los espectros de UV-Vis e IR, espectrometría de masas, análisis mediante HPLC y voltamperometría cíclica y de onda cuadrada.

[172] a) M. Sommerauer, C. Rager and M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10085; b) S. Rodríguez-Morgade and M. Hanack, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1042.

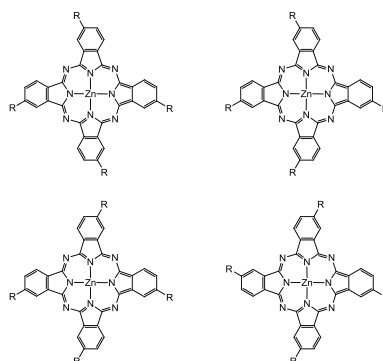


Figura 94. Regioisómeros obtenidos en la síntesis de ftalocianinas a partir de precursores sustituidos en 3 o 4.

Al igual que ocurría para las tríadas **117**, **118** y **119**, los espectros de IR de **124**, **125** y **126** muestran una banda a 1592, 1593 y 1592 cm^{-1} , respectivamente, característica del fragmento de triazol, que pone de manifiesto la unión covalente producida entre **123** y los dímeros **102**, **113** y **116**, respectivamente. Además, sus espectros de absorción de UV-Vis, muestran las bandas características de cada fragmento (Figura 95). De este modo, se observan las bandas Q y Soret de la ZnPc a 674/609 y 343 nm para **124**, 673/608 y 346 nm para **125** y 673/608 y 346 nm para **126**, así como las bandas correspondientes al dímero de fullereno a 466/395, 463/401 y 467/397 nm, respectivamente.

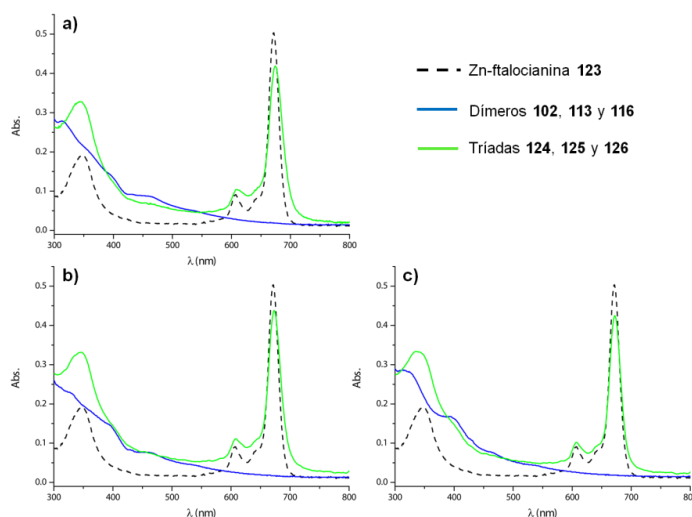


Figura 95. Espectro de UV-Vis realizado en CHCl_3 a 25 $^{\circ}\text{C}$ de: a) **123**, **102** y **124**; b) **123**, **113** y **125** y c) **123**, **116** y **126**.

La estructura y pureza de **125**, **126** y **127** fue confirmada mediante espectrometría de masas mediante MALDI en modo negativo, y análisis de HPLC. Los espectros de masas de cada tríada muestran el pico del ión molecular (**124**: 2604.3 [M], calculado para $C_{187}H_{51}N_{15}O_2Zn = 2604.4$ [M]; **125**: 2679.3 [M], calculado para $C_{193}H_{55}N_{15}O_2Zn = 2679.4$ [M]; **126**: 2780.4 [M], calculado para $C_{201}H_{59}N_{15}O_2Zn = 2780.4$ [M]) así como los picos del C_{60} y C_{70} , respectivamente. Además, como es habitual, se observa en cada una de ellas el pico correspondiente a la pérdida de C_{60} [M- C_{60}] (Figura 96).

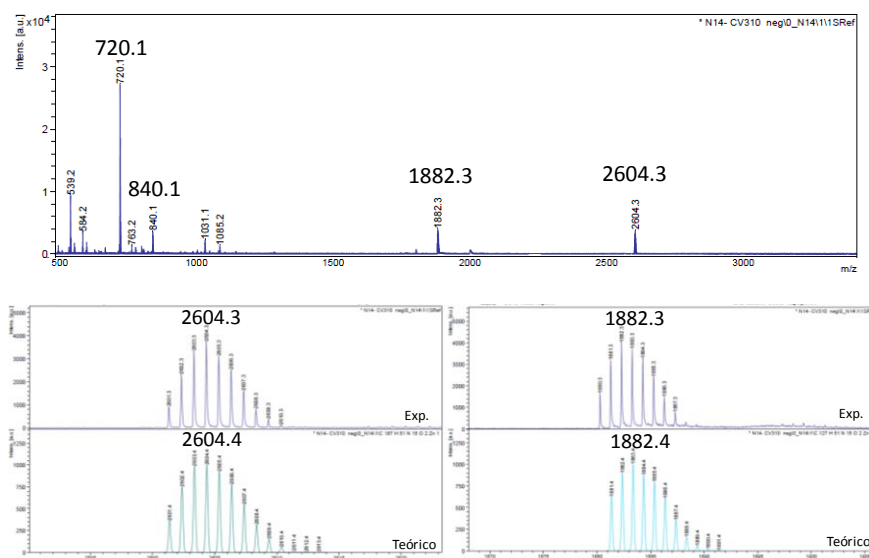


Figura 96. Espectro de masas MALDI negativo de la tríada **124**. Distribución isotópica calculada (verde) y experimental (azul) de los picos [M] y [M- C_{60}].

En los análisis realizados mediante HPLC de las tríadas se observa la presencia de una sola señal ancha con tiempos de retención para **124** de 9.5-12.2 min, para **125** de 12.9-16.4 min y para **126** de 16.0-20.7 min (Figura 97). La anchura de la señal es debida a la mezcla del gran número de isómeros (hasta veintiséis) que forman cada tríada.

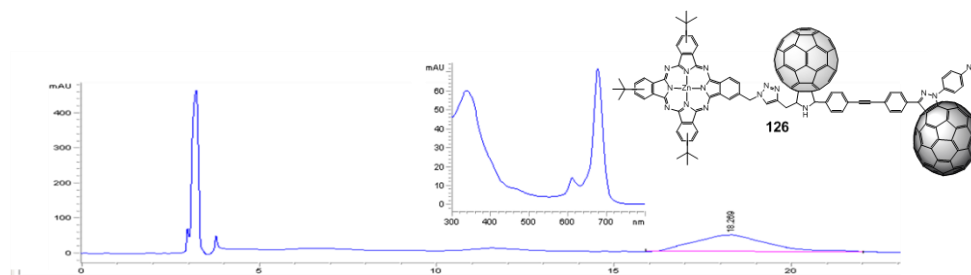


Figura 97. Cromatograma HPLC de la tríada **126**. Tiempos de retención para los isómeros: 16.0-20.7 min; (tolueno/metanol 95:5, 1 mL/min). Espectro de UV-Vis que muestran los picos.

4.2.2.1.5 Estudio electroquímico (ZnPc-C₆₀-C₇₀)

Las propiedades electroquímicas de las tríadas **124**, **125** y **126** han sido estudiadas mediante voltamperometría cíclica y de onda cuadrada usando como electrolito Bu₄NClO₄ 0.1 M en *o*-DCB/MeCN 4:1, a temperatura ambiente.

Como ocurría en el caso de las tríadas **117**, **118** y **119** formadas por ZnP como compuesto dador, para un estudio completo de las propiedades electroquímicas de las tríadas **124**, **125** y **126** es necesario el estudio previo de los fragmentos que lo componen. Debido a que los fragmentos aceptores (dímeros de fullerenos **102**, **113** y **116**) han sido estudiados previamente utilizando las mismas condiciones, no ha sido necesario volver a repetir estos experimentos. Por ello, primero se ha llevado a cabo el análisis electroquímico de la ftalocianina de zinc **123**, y a continuación el de las tríadas **124**, **125** y **126**.

Los voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos de la ZnPc **123** muestran dos procesos de oxidación a +0.45 y +1.22 V, correspondientes a la formación del catión radical y del dicatión de la ZnPc respectivamente. Por otra parte, en el voltamperograma de reducción aparecen dos ondas a -1.39 y a -1.87 V que corresponden a la formación del anión radical y del dianión de la ZnPc respectivamente. En el voltamperograma de onda cuadrada de reducción se observa que junto a la segunda onda (-1.87 V), aparece un ligero hombro que puede deberse a la reducción del grupo azida, ya que en la ZnP aparecía a -1.84 V, como se vio anteriormente. Esto se muestra más claramente en el voltamperograma cíclico de **123**, en donde las dos ondas se llegan a diferenciar, como se muestra en la Figura 98.

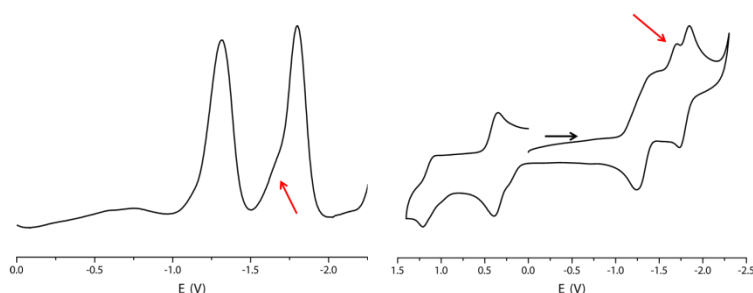


Figura 98. Voltamperogramas de onda cuadrada de reducción (izquierda) y cíclico (derecha) de la ZnPc **123**; (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las tríadas **124**, **125** y **126** son muy similares a los obtenidos con las tríadas formadas por ZnP, y muestran las ondas características de cada fragmento que las componen. De este modo, sus voltamperogramas están caracterizados por dos ondas correspondientes al fragmento ZnPc en la zona de oxidación, mientras que en la de reducción aparecen tanto las ondas características de la ZnPc como la de los dímeros de fullereno, respectivamente (Figura 99). De esta manera, confirmamos la presencia de ambos fragmentos en la molécula, lo que nos sirve como complemento a la caracterización estructural realizada previamente de cada una de las tríadas.

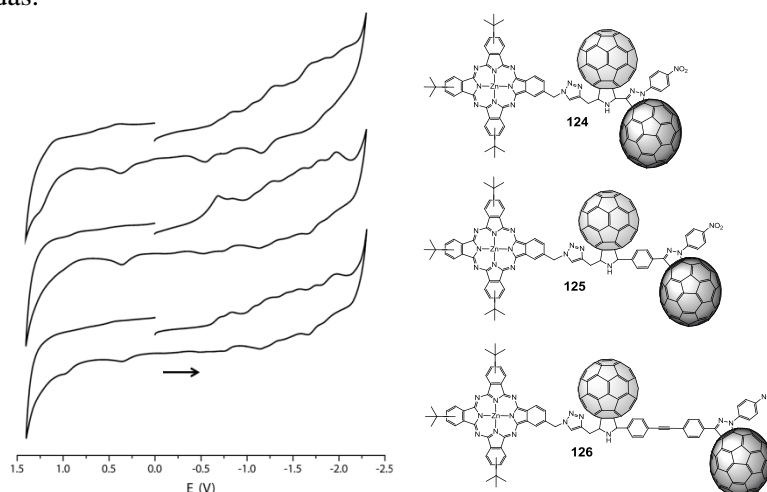


Figura 99. Voltamperogramas cíclicos de las tríadas **124**, **125** y **126**; (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

Los procesos de reducción de las nuevas tríadas **124**, **125** y **126** se pueden explicar de la misma manera que los de las tríadas **117**, **118** y **119**. En sus voltamperogramas, las ondas de reducción de los fragmentos de ZnPc (-1.39 y -1.87 V), se ven solapadas con las ondas de reducción del dímero de fullereno. Como se muestra en la Figura 100, la primera onda de reducción de la ZnPc (-1.39 V) se solapa con la segunda onda del fragmento de [60]fulleropirrolidina, mientras que la segunda (-1.87 V) se solapa con la cuarta onda del fragmento de [70]fulleropirazolina y la tercera del [60]fulleropirrolidina.

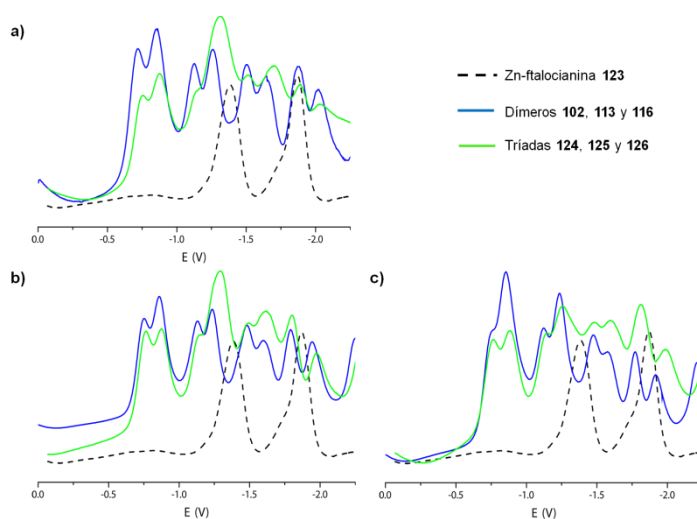


Figura 100. Voltamperogramas de onda cuadrada de reducción de: a) **123**, **102** y **124**; b) **123**, **113** y **125**; c) **123**, **116** y **126**; (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

Los potenciales de reducción (Tabla 8) y oxidación (Tabla 9) de las nuevas tríadas son muy parecidos entre ellos, por lo que una vez más se puede afirmar que la separación existente entre los fragmentos [60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina no afecta a su comportamiento electroquímico. Además, al comparar estos valores con los obtenidos para las tríadas **117**, **118** y **119**, no se observan apenas diferencias entre ellos, por lo que el cambio de fragmento dador en las moléculas no influye en el comportamiento reductor de las tríadas, manteniéndose el diferente carácter reductor de los distintos fragmentos de fullereno presentes ([60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina).

Comp.	E^1_{red}		E^2_{red}		E^3_{red}		E^4_{red}	E^5_{red}	E^6_{red}	
123	-	-	-	-	-	-	-1.39	-1.87	-	-
102	-0.72	-0.85	-1.13	-1.26	-1.50	-1.64	-	-	-1.87	-2.02
113	-0.75	-0.86	-1.12	-1.24	-1.48	-1.60	-	-	-1.79	-1.95
116	-0.74	-0.85	-1.12	-1.24	-1.47	-1.58	-	-	-1.77	-1.92
124	-0.76	-0.88	-1.14	-1.31	-1.52	-1.70 ^a	-	-	-1.89 ^a	-2.03
125	-0.77	-0.88	-1.14	-1.29	-1.49	-1.61 ^a	-	-	-1.80 ^a	-1.97
126	-0.77	-0.88	-1.15	-1.25	-1.48	-1.59 ^a	-	-	-1.81 ^a	-1.99
C₆₀	-0.76	-	-1.19	-	-	-1.65	-	-	-	-2.11

^a Solapamiento de las ondas de reducción de la ZnPc con las del dímero de fullereno.

Tabla 8. Valores de los potenciales de reducción de la ZnPc **123**, de los dímeros de fullereno **102**, **113** y **116**, de las tríadas **124**, **125** y **126** y de C₆₀ (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

Compuesto	E^1_{ox}	E^2_{ox}
123	+0.45	+1.22
124	+0.46	+1.23
125	+0.45	+1.24
126	+0.45	+1.23

Tabla 9. Valores de los potenciales de oxidación de la ZnPc **123** y de las tríadas **124**, **125** y **126**; (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NClO₄ 0.1 M; *o*-DCB/MeCN (4:1)).

El estudio electroquímico realizado de las tríadas **124**, **125** y **126** pone de manifiesto la capacidad de estas para participar en procesos de PET debido a la presencia de la ZnPc con capacidad dadora y de los fragmentos de fullerenos con capacidad aceptora, al igual que ocurría con sus tríadas análogas **117**, **118** y **119**. Además, se mantiene el distinto carácter reductor de los diferentes fragmentos fullerénicos que forman la molécula, mostrando el fragmento [70]fulleropirazolina mayor poder reductor que el de [60]fulleropirrolidina. Esto confirma, de nuevo, la existencia de un gradiente electroquímico entre las unidades que componen estas nuevas tríadas, desde la ZnPc al fragmento de [70]fulleropirazolina.

4.2.2.2 TRÍADAS DADOR-ACEPTOR₁-ACEPTOR₂ SUPRAMOLECULAR

Con el fin de estudiar la influencia del tipo de enlace en los sistemas DA₁A₂ basados en dímeros de fullerenos, se han preparado dos nuevas tríadas supramoleculares unidas mediante interacciones metal-ligando. Para ello, hemos utilizado una porfirina de zinc como fragmento dador y un dímero de fullereno, al que hemos introducido un fragmento piridina, como compuesto aceptor. La diferencia estructural entre cada tríada se encuentra en la separación existente entre los fragmentos [60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina del dímero. Mientras que en la primera los fullerenos están unidos directamente a través de sus anillos, en la segunda un puente formado por dos fenilos los une covalentemente.

La porfirinas utilizadas para formar los complejos supramoleculares con los dímeros de fullereno han sido obtenidas como productos secundarios de las reacciones llevadas a cabo para la preparación de porfirinas tipo A₃B.

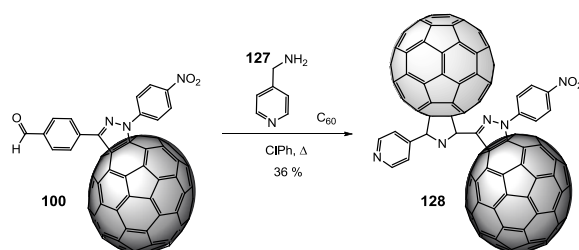
4.2.2.2.1 Síntesis de los sistemas A₁A₂

Hemos llevado a cabo la síntesis de dos tríadas A₁A₂ y A₁SA₂ formadas por un dímero de fullereno [60]fulleropirrolidinil-[70]fulleropirazolina, al que hemos introducido una piridina como ligando. Ambos sistemas han sido preparados mediante una reacción de cicloadición [3+2] sobre C₆₀, siguiendo la metodología descrita por Troshin et al.,¹⁷³ a partir de 4-(aminometil) piridina y el derivado formil[70]fulleropirazolina correspondiente. En este procedimiento, análogo al descrito por Prato,³⁰ el iluro de azometino que posteriormente se cicloadiciona al fullereno, se forma a partir del aldehído correspondiente y una aminometilpiridina, en vez de un aminoácido como comentábamos anteriormente.

[173] a) P. A. Troshin, A. S. Peregodov, D. Mühlbacher and R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 3064; b) P. A. Troshin, A. S. Peregodov, S. M. Peregodova and R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007, 5861.

Síntesis de la díada Pir-A₁A₂

La síntesis de la díada **128** se ha llevado a cabo a partir del derivado formil[70]fulleropirazolina **100**, utilizado anteriormente para la síntesis del dímero **102**. La introducción del ligando piridina se realiza al mismo tiempo que la formación del dímero **128**, mediante una reacción de cicloadición del iluro de azometino formado a partir de **100** y 4-(aminometil)piridina (**127**) sobre C₆₀, como se muestra en el Esquema 27. El dímero **128** se obtiene como mezcla de hasta seis posibles isómeros en forma de sólido marrón.



Esquema 27. Síntesis del dímero Pir-A₁A₂ **128**.

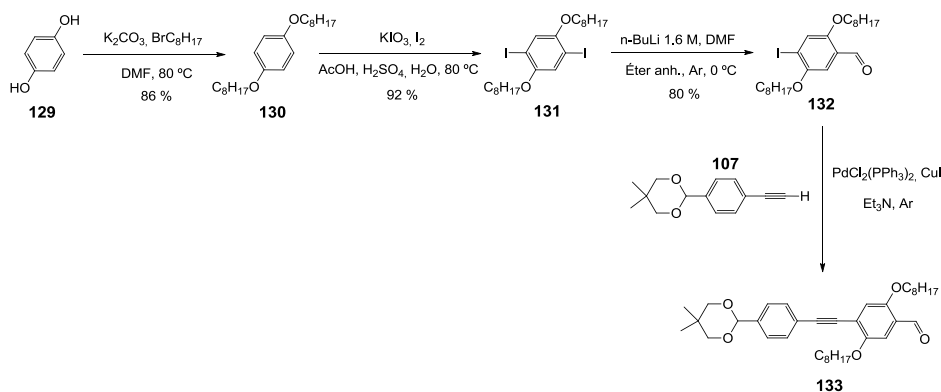
Síntesis de la díada A₁SA₂

Como intento de mejorar la baja solubilidad que presentan, en general, los dímeros de fullereno, para la síntesis de la díada A₁SA₂ hemos introducido en el espaciador bifenilo que conecta los dos fragmentos fullerénicos, dos cadenas alquílicas. Para ello, hemos tenido que preparar un nuevo derivado formil[70]fulleropirazolina con dichas cadenas en su estructura.

La síntesis del nuevo derivado formil[70]fulleropirazolina se ha realizado siguiendo una metodología similar a la utilizada para la obtención del formil derivado **115** anteriormente preparado. En primer lugar, se ha llevado a cabo la síntesis del dialdehído monoprottegido **133** con las correspondientes cadenas alquílicas, como se muestra en el Esquema 28. Mediante tratamiento del *p*-fenol **129** con carbonato potásico y 1-bromohexano en DMF (eterificación de Williamson), se introducen las cadenas octilo para dar el derivado **130**.¹⁷⁴ A este, se le hace reaccionar con KIO₃ y I₂ en una mezcla de ácido acético y ácido sulfúrico en agua, para obtener el derivado yodado **131**.¹⁷⁴ Posteriormente, se

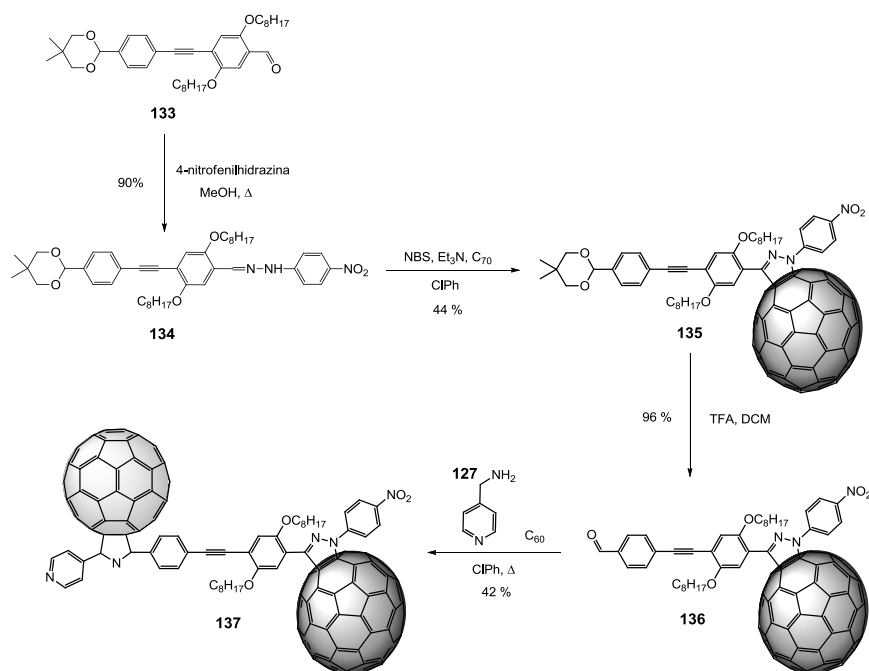
[174] J.-F. Nierengarten, T. Gu, Hadziioannou G., D. Tsamouras and V. Krasnikov, *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87.

introduce el grupo formilo en la molécula a través del tratamiento de **131** con *n*-BuLi y DMF en éter anhidro a 0 °C obteniendo **132**¹⁷⁴ en un 80 %. Finalmente, se lleva a cabo un acoplamiento tipo Sonogashira entre **132** y el derivado **107**¹⁶⁷ para obtener el producto **133** con buenos rendimientos en forma de sólido blanco.



Esquema 28. Síntesis de **133**.

A partir del compuesto **133** mediante reacción con la 4-nitrofenilhidrazina a reflujo en MeOH se obtiene la hidrazona **134** en un 90 %. Dicha hidrazona se hace reaccionar con NBS y Et₃N en ClPh para generar “*in situ*” la nitrilamina correspondiente, la cual en presencia de C₇₀ se cicloadiciona a uno de sus dobles enlaces, obteniéndose así el aldehído protegido derivado de [70]fulleropirazolina **135**, como mezcla de loco- y regioisómeros. La desprotección del aldehído se lleva a cabo mediante tratamiento ácido con TFA a temperatura ambiente para dar el formil[70]fulleropirazolina **136**. Por último, a partir de **136** y 4-(aminometil) piridina (**127**) se forma el correspondiente iluro de azometino que se cicloadiciona al C₆₀, para obtener el dímero Pir-A₁SA₂ **137** como mezcla de hasta seis posibles isómeros en forma de sólido marrón (Esquema 29).



Esquema 29. Síntesis del dímero Pir-A₁SA₂ **137**.

La caracterización de estos compuestos ha sido llevada a cabo mediante las técnicas espectroscópicas habituales, encontrándose mayor dificultad en los dímeros **128** y **137** debido a su baja solubilidad y a la mezcla de isómeros obtenida para cada uno de ellos.

Como viene siendo habitual para la caracterización de este tipo de compuestos, los espectros de ¹H-NMR obtenidos están formados por una mezcla de señales debido a los isómeros que conforman cada molécula, lo que hace difícil su asignación. Aún así, la comparación de los espectros obtenidos para **128** y **137** con sus respectivos formilderivados **100** y **136**, muestra como desaparecen las señales de los aldehídos, apareciendo otras en torno a 6 ppm, correspondiente a los protones de los anillos de pirrolidina formados en cada dímero, respectivamente. Además, se observa el aumento de señales en la zona aromática provocado por la introducción del ligando piridina en los nuevos dímeros, así como en el caso de **136** y **137** las señales correspondientes a la cadena introducida (Figura 101).

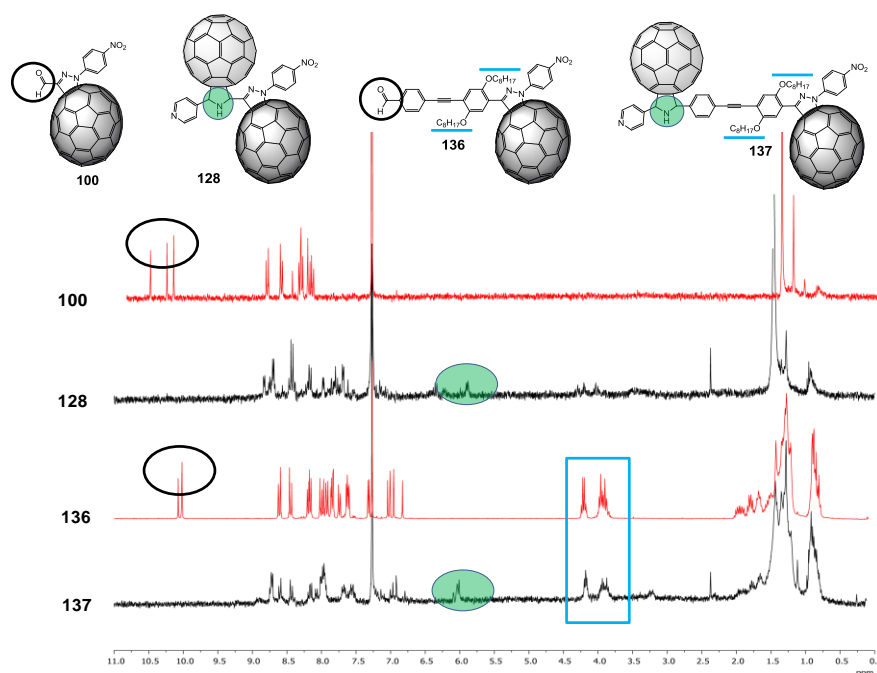


Figura 101. Espectros de ^1H -NMR ($\text{CS}_2:\text{CDCl}_3$, 300 MHz) de **100**, **128**, **136** y **137**

Las estructuras de ambas díadas se confirman mediante espectrometría de masas de alta resolución realizada mediante MALDI en modo positivo. De esta manera, en sus espectros se observa los picos de los iones moleculares M^+ a 1843.0905 para **128** (calculado para $\text{C}_{144}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2 = 1842.0946$ [M]) y a 2275.3941 para **137** (calculado para $\text{C}_{174}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_4 = 2274.3941$ [M]) así como los del C_{60} y C_{70} , respectivamente. Además, aparece la fragmentación característica de este tipo de sistemas correspondiente a la pérdida del C_{60} a 1121.0270 y a 1555.4225 para **128** y **137** respectivamente (Figura 102).

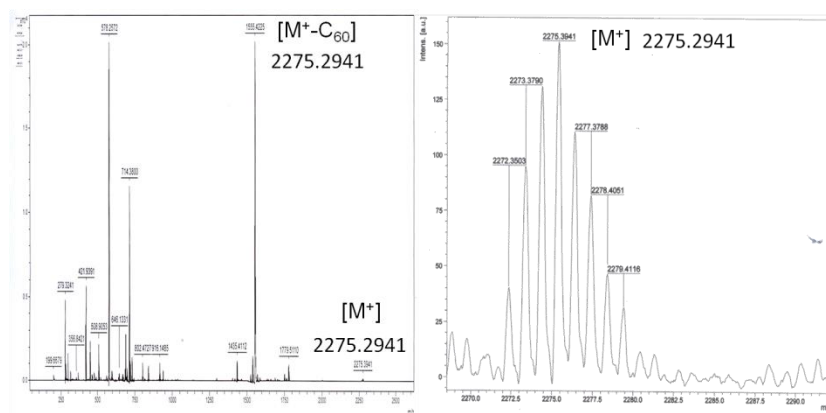


Figura 102. Espectro de masas MALDI positivo de la díada **137** (izquierda) y ampliación del pico del ión molecular M^+ (derecha)

Por otra parte, los análisis realizados por HPLC de cada dímero (**128** y **137**) muestran la pureza de estos, observándose dos picos con tiempos de retención muy similares que muestran espectros de absorción UV-Vis parecidos, debido a los isómeros que conforman cada dímero (Figura 103).

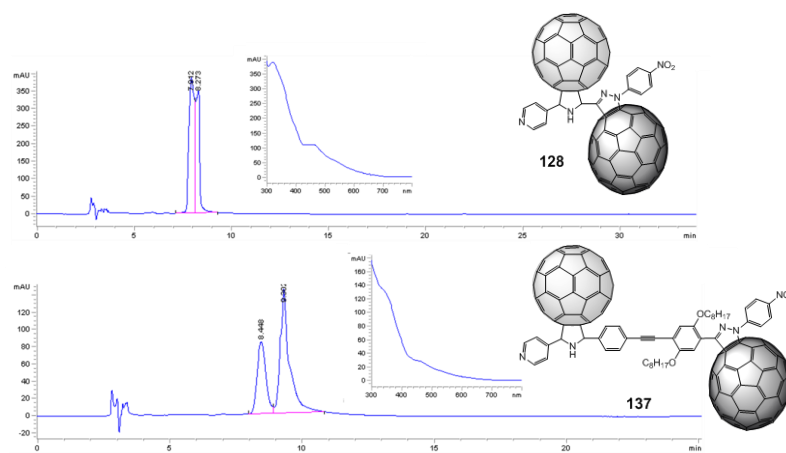


Figura 103. HPLC de los dímeros **128** y **137**. Tiempos de retención para los isómeros: 7.91/8.27 min (**128**) y 8.44/9.30 min (**137**); (tolueno/metanol 99:1, 0.7 mL/min). Espectro de UV-Vis.

4.2.2.2.2 Estudio electroquímico

Las propiedades electroquímicas de las díadas **128** y **137** han sido estudiadas mediante voltamperometría de onda cuadrada usando como electrolito Bu_4NPF_6 0.1 M, en THF¹⁷⁵ a temperatura ambiente. Además, con el fin de comprobar la existencia de un gradiente electroquímico en un posible complejo supramolecular metal–ligando con una porfirina de Zn (**138**), también se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades electroquímicas de este compuesto.

El voltamperograma cíclico obtenido de la porfirina de Zn **138**, muestra dos procesos de oxidación reversibles a +0.66 y +1.02 V, correspondientes a la formación del catión radical y del dicatión de la ZnP, y dos ondas reversibles de reducción a -1.66 y a -2.09 V que corresponden a la formación del anión radical y del dianión respectivamente (Figura 104).

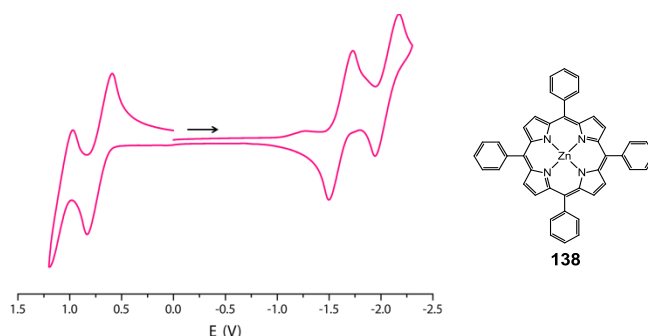


Figura 104. Voltamperograma cíclico de la ZnP **138**; (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu_4NPF_6 0.1 M; THF).

Por otra parte, los voltamperogramas de onda cuadrada realizados a los dímeros **128** y **137** muestran, al igual que sus alquil derivados análogos (**102**, **113** y **116**), dos grupos de ondas de reducción correspondientes a los diferentes fullerenos que conforman cada molécula, [60]fulleropirrolidina y [70]fulleropirazolina. El primer grupo de ondas que se observa corresponde al fragmento [70]fulleropirazolina, apareciendo a potenciales de -0.56, -1.12, -1.58 y -1.75 V para **128**, y de -0.58, -1.12, -1.54 y -1.88 V para **137**. Por otra lado, el segundo grupo de ondas de reducción correspondiente al fragmento

[175] L. E. Echegoyen, M. Ángeles Herranz and L. Echegoyen, *Fullerenes in Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 7, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

[60]fulleropirrolidina, que está desplazado catódicamente respecto al primero, muestra unos valores de -0.75, -1.31, -1.75 y -2.02 V para **128**, y de -0.71, -1.25, -1.68 y -2.05 V para **137**. Cabe señalar que, en el caso del dímero **128**, la tercera onda correspondiente al fragmento pirrolidino se solapa con la cuarta del fragmento pirazolino apareciendo ambas como una sola, más ancha que las demás, a -1.75 V como se muestra en la Figura 105.

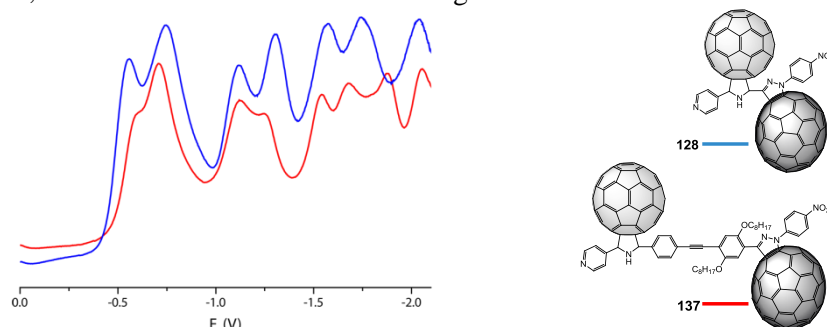


Figura 105. Voltamperogramas de onda cuadrada de los dímeros **128** y **137**; (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NPF₆ 0.1 M; THF).

El estudio de los voltamperogramas de las díadas **128** y **137** pone de manifiesto que la introducción del ligando piridina en la estructura de los dímeros no afecta a las propiedades electroquímicas de estos, conservando cada fragmento su distinta capacidad electroaceptora (Tabla 10). Complementariamente, los valores de las ondas de oxidación obtenidas del voltamperograma de la ZnP **138** confirman la existencia de un gradiente redox en el posible complejo supramolecular formado (D...A₁A₂), desde el fragmento ZnP al [70]fulleropirazolina.

Comp.	E^1_{ox}	E^2_{ox}	E^1_{red}		E^2_{red}		E^3_{red}		E^4_{red}	
128	-	-	-0.56	-0.75	-1.12	-1.31	-1.58	-1.75	-2.02	
137	-	-	-0.58	-0.71	-1.12	-1.25	-1.54	-1.68	-1.88	-2.05
138	+0.66	+1.02	-	-	-	-	-	-1.66	-	-2.09
C₆₀	-	-	-0.58	-	-1.16	-	-1.48	-	-1.74	-

Tabla 10. Valores de los potenciales redox de las díadas **128** y **137**, de la ZnP **138** y del C₆₀; (V vs Ag/AgNO₃; GCE como electrodo de trabajo; Bu₄NPF₆ 0.1 M; THF).

4.2.2.2.3 Estudio de complejación

Con el fin de comprobar si los dímeros **128** y **137** pueden formar complejos supramoleculares mediante interacciones metal-ligando, se han llevado a cabo estudios preliminares de complejación con dos porfirinas de Zn mediante valoraciones de absorción UV-Vis. Dichas valoraciones han sido realizadas a 25 °C en *o*-DCB usando cubetas de 1mm. Basándonos en estudios anteriores de complejos supramoleculares, unidos mediante interacciones metal-ligando entre derivados de [60]fullereno similares al nuestro y la misma porfirina de zinc **94**,^{126b,133a,134,176} estimamos que nuestra constante de asociación del posible complejo supramolecular formado está alrededor de 10^3 M^{-1} .

Teniendo en cuenta el valor de la constante esperada, la técnica más adecuada para estudiar el proceso de formación de los posibles complejos sería la de $^1\text{H-NMR}$. En este caso, debido a que los espectros de los dímeros **128** y **137** están formados por una mezcla de señales, por los isómeros que conforman cada molécula y la baja solubilidad que presentan, el estudio de complejación ha sido realizado mediante valoraciones de absorción UV-Vis. La formación del complejo supramolecular ha sido observada mediante el seguimiento de los cambios espectroscópicos de la banda Soret de la porfirina.

Inicialmente, se llevaron a cabo varios experimentos con la tetraaril porfirina de Zn **94** y el dímero **128**. Se realizaron varias valoraciones mediante adiciones de 5 equivalentes, llegando hasta 50, de **94** sobre disoluciones de distintas concentraciones del dímero **128** ($1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), no observando ningún cambio en los espectros obtenidos.

Debido a la baja solubilidad presentada por el dímero **128**, al intentar preparar una disolución de mayor concentración que las utilizadas anteriormente, con el objetivo de desplazar el equilibrio hacia la formación del complejo, a los pocos segundos de ser preparada comenzaba a precipitar. A pesar de ello, se llevó a cabo una valoración de carácter cualitativo, en las mismas condiciones que las anteriores, mediante adiciones de **94** sobre una disolución estimada de **128** $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, no observando, tampoco en este caso, cambios en las propiedades espectroscópicas.

[176] A. Trabolsi, M. Urbani, J. L. Delgado, F. Ajamaa, M. Elhabiri, N. Solladie, J.-F. Nierengarten and A.-M. Albrecht-Gary, *New J. Chem.* **2008**, 32, 159.

Teniendo en cuenta algunos trabajos que describen la dificultad en la formación de este tipo de complejos por el impedimento estérico que pueden ofrecer los grupos *terc*-butilo de la porfirina de zinc **94**,¹⁷⁷ se realizaron distintas valoraciones con una nueva tetrafenil porfirina de Zn sin sustituciones en los fragmentos fenilos (**138**).

Al realizar adiciones constantes de 10 μL de **128** ($1 \cdot 10^{-3}$ M) sobre una disolución de ZnP **138** ($2 \cdot 10^{-4}$ M) hasta una concentración final de ZnP de $2 \cdot 10^{-3}$ M, se observa la aparición de un hombro en la banda Soret (~ 431 nm), indicando la posible interacción metal-ligando entre ambas moléculas. Para confirmar que este hombro se debe a la absorción del complejo supramolecular formado, se llevó a cabo un segundo experimento mediante adiciones de la disolución de ZnP **138** ($2 \cdot 10^{-4}$ M) sobre la de **128** ($1 \cdot 10^{-3}$ M), apareciendo la banda Soret correspondiente a la ZnP a 431 nm. Este desplazamiento de la banda de absorción respecto a la porfirina libre ($424 \text{ nm} \rightarrow 431 \text{ nm}$), es característico en la formación de muchos complejos supramoleculares metal-ligando con el fullereno,^{133d,133e,136,178} poniendo de manifiesto la formación del complejo [**138**·**128**] (Figura 106).

[177] a) Z.-Q. Wu, C.-Z. Li, D.-J. Feng, X.-K. Jiang and Z.-T. Li, *Tetrahedron* **2006**, 62, 11054; b) C.-Z. Li, J. Zhu, Z.-Q. Wu, J.-L. Hou, C. Li, X.-B. Shao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, X. Gao and Q.-R. Wang, *Tetrahedron* **2006**, 62, 6973.

[178] M. E. El-Khouly, C. A. Wijesinghe, V. N. Nesterov, M. E. Zandler, S. Fukuzumi and F. D'Souza, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 13844.

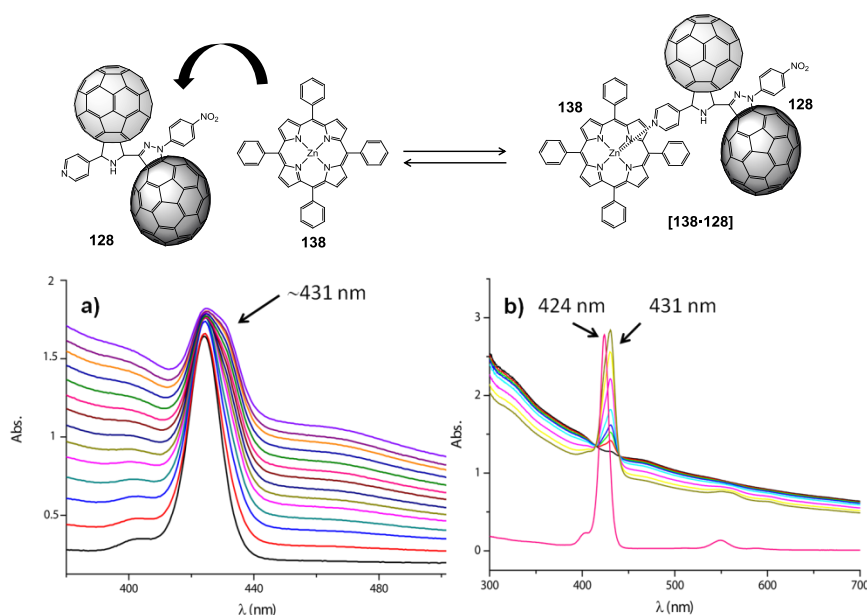


Figura 106. Valoración UV-Vis realizada mediante a) adiciones de 10 μL de **128** ($1 \cdot 10^{-3}$ M, estimada) sobre una disolución de ZnP **138** $2 \cdot 10^{-4}$ M hasta una concentración final de ZnP de $2 \cdot 10^{-3}$ M y b) adiciones de **138** ($2 \cdot 10^{-4}$ M) sobre una disolución de **128** $1 \cdot 10^{-3}$ M; en *o*-DCB a 25 $^{\circ}\text{C}$. Desplazamiento de la banda Soret debido a la formación del complejo [138·128].

Se han repetido estas valoraciones a concentraciones más bajas pero exactas del dímero **128** sin obtener cambios en el espectro de absorción. Únicamente se ha observado la formación del complejo [138·128] cuando las concentraciones de **128** son del orden de $1 \cdot 10^{-3}$ M. La baja solubilidad que presenta el dímero provoca que preparar disoluciones de las concentraciones necesarias para formar el complejo sin que **128** precipite en el medio sea imposible, por lo que no se ha podido calcular la constante de asociación, ya que las valoraciones realizadas tienen carácter cualitativo.

Del mismo modo que para **128**, se ha llevado a cabo el experimento de complejación del dímero **137** y la porfina de zinc **138**. Al igual que ocurría en los experimentos realizados con **128**, se observa un desplazamiento de la banda Soret hacia λ mayores ($424 \text{ nm} \rightarrow 430 \text{ nm}$), indicando la formación del complejo [138·137] (Figura 107).

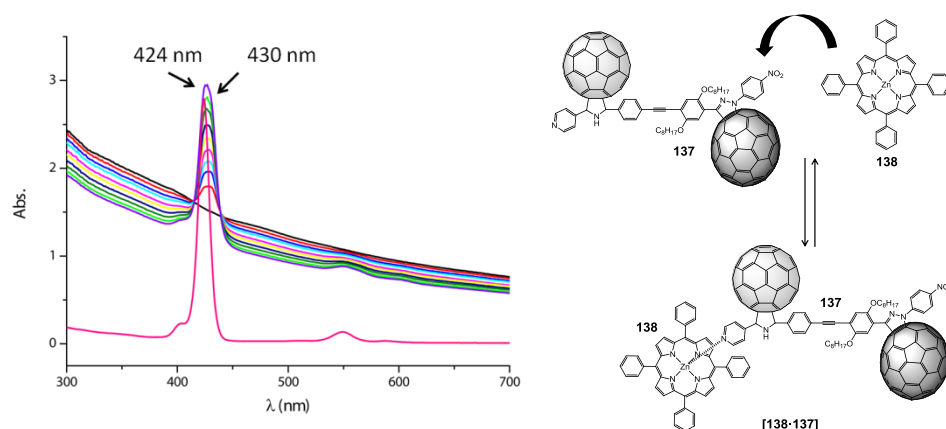


Figura 107. Valoración UV-Vis realizada mediante adiciones de **138** ($2 \cdot 10^{-4}$ M) sobre una disolución de **137** $1 \cdot 10^{-3}$ M (estimada) en *o*-DCB a 25 °C. Desplazamiento de la banda Soret debido a la formación del complejo [**138·137**].

Los estudios de absorción UV-Vis realizados con las díadas **128/137** y la porfirina de zinc **138** ponen de manifiesto la formación de los complejos DA_1A_2 [**138·128**] y [**138·137**], respectivamente. Desafortunadamente, hasta el momento, debido a la baja solubilidad de ambos dímeros y a las condiciones necesarias para que los distintos complejos se formen, ha sido imposible el cálculo de las constantes de asociación de dichos complejos. Sin embargo, mediante las valoraciones cualitativas realizadas se demuestra la formación de dos nuevas tríadas $D \cdots A_1A_2$ ([**138·128**]) y $D \cdots A_1SA_2$ ([**138·137**]) y que como confirman los estudios electroquímicos, las unidades que las componen se disponen en gradiente electroquímico desde el fragmento ZnP al [70]fulleropirazolona. Es por ello, que en un estudio fotofísico futuro, se espera que al fotoexcitar estas tríadas, se produzcan dos transferencias electrónicas consecutivas con la correspondiente formación de dos estados de separación de cargas distintos, al igual que ocurre con las tríadas covalentes análogas previamente estudiadas (Figura 108).

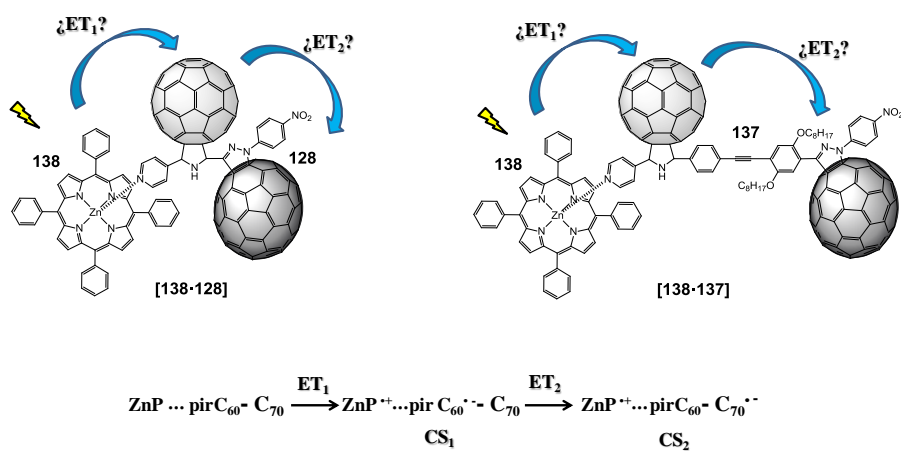


Figura 108. Posibles transferencias electrónicas que se pueden producir en las tríadas [138·128] y [138·137] al ser fotoexcitadas, con la correspondiente formación de sus dos estados de CS distintos.

PARTE EXPERIMENTAL

4.3 PARTE EXPERIMENTAL

4.3.1 TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS

Las técnicas comunes con el capítulo anterior se llevaron a cabo en los mismos equipos con el mismo procedimiento y se encuentran recogidos en la parte experimental del capítulo 1.

- *Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)*: el análisis de pureza de compuestos realizados por HPLC se llevó a cabo empleando en un equipo Agilent 1100 mediante una columna *Buckyprep Waters* (ϕ 4.6 x 250 mm) en el caso de los compuestos **80-85** y **87**, *5-PYE Waters* (ϕ 4.6 x 250 mm) en el caso de los compuestos **102**, **111-119**, **122**, **135** y **136** y *Zorbax-RX-Sil 5 μ m* (ϕ 4.6 x 250 mm) para los compuestos **124-126**, **128** y **137**.

4.3.2 HOMO Y HETERODÍMERO DE FULLERENO

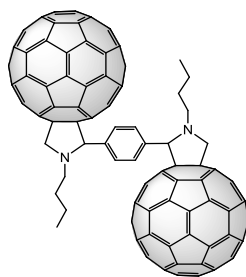
Procedimiento general para la síntesis de homodímeros de [60][60] o [70][70]pirrolidino fullerenos

A una disolución de C₆₀ (para los homodímeros C₆₀-C₆₀) o C₇₀ (para los homodímeros C₇₀-C₇₀) (0.69 mmol) en clorobenceno se le añade benceno-1,4-dicarboxaldehído **109** (0.11 mmol) y el aminoácido correspondiente (0.58 mmol). La disolución se calienta a reflujo durante 6 horas. Tras dejar enfriar el crudo de reacción se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía en columna sobre Bio-Beds (S-X1, 200-400 mesh), utilizando como eluyente CS₂. El sólido obtenido se centrifuga en pentano y MeOH, obteniéndose los productos en forma de sólidos marrones.

Para la síntesis de los compuestos **80-85** se utiliza el procedimiento general usando como aminoácido: *N*-butilglicina para **80** y **83**, *N*-octilglicina para **81** y **84** y *N*-(2-etilhexil)glicina para **82** y **85**.

Síntesis de los compuestos 80-87

Compuesto 80



Rendimiento: 53 %.

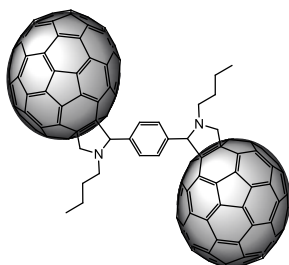
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2:\text{CDCl}_3$, 300 MHz) δ 8.02-7.69 (m, 4H), 5.12 (d, $J=9$ Hz, 2H), 5.10 (s, 2H), 4.14 (d, $J=9$ Hz, 2H), 3.31 (m, 2H), 2.62 (m, 2H), 1.29 (m, 8H), 1.25 (m, 6H) ppm.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{138}\text{H}_{29}\text{N}_2 = 1713.2331$ [M], experimental = 1714.2117 [M^+].

FTIR (KBr) ν : 2921, 2852, 2792, 526 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Buckyprep Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención: 12.63 y 13.23 min.

Compuesto 81



El producto se obtuvo como mezcla de loco- y regioisómeros.

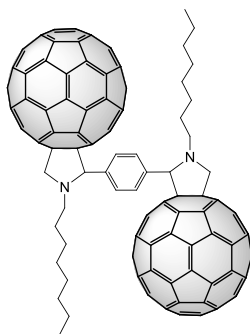
Rendimiento: 49 %.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $C_{158}H_{28}N_2$ = 1953.2331 [M],
experimental = 1954.2497 [M⁺].

FTIR (KBr) ν : 2919, 2856, 2783, 836 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Buckyprep Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 400 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 25.32 min (señal ancha).

Compuesto 82



Rendimiento: 48 %.

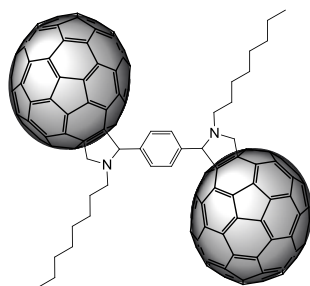
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2:\text{CDCl}_3$, 300 MHz) δ 8.07-7.62 (m, 4H), 5.11 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 5.07 (s, 2H), 4.12 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 3.27 (m, 2H), 2.61 (m, 2H), 1.39 (m, 24H), 0.97 (m, 6H) ppm.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{146}\text{H}_{44}\text{N}_2 = 1825.3583$ [M], experimental = 1826.3835 [M^+].

FTIR (KBr) ν : 2917, 2847, 2777, 523 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC: Condiciones: columna *Buckyprep Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención: 11.02 min.

Compuesto 83



El producto se obtuvo como mezcla de loco- y regioisómeros.

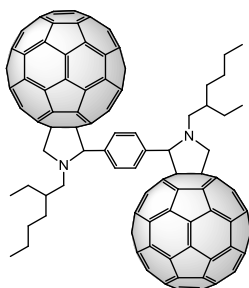
Rendimiento: 40 %.

HRMS (MALDI -) m/z : calculado para $\text{C}_{166}\text{H}_{44}\text{N}_2 = 2065.3538$ [M], experimental = 2065.3569 [M].

FTIR (KBr) ν : 2913, 2847, 2788, 838 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Buckyprep Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 400 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 20.40 min (señal ancha).

Compuesto 84



Rendimiento: 37 %.

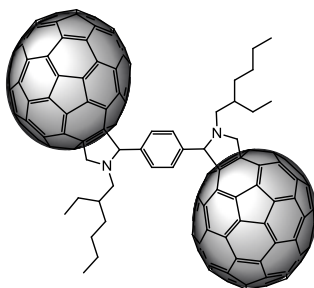
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2\text{:CDCl}_3$, 300 MHz) δ 8.10-7.59 (m, 4H), 5.10 (d, $J=9$ Hz, 2H), 5.06 (s, 2H), 4.06 (d, $J=9$ Hz, 2H), 3.05 (m, 2H), 2.53 (m, 2H), 1.42 (m, 14H), 1.06 (m, 12H) ppm.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{146}\text{H}_{44}\text{N}_2$ = 1825.3583 [M], experimental = 1826.3532 [M^+].

FTIR (KBr) ν : 2919, 2855, 2775, 524 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Buckyprep Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención: 10.32 y 10.99 min.

Compuesto 85



El producto se obtuvo como mezcla de loco- y regioisómeros siguiendo el procedimiento general calentando a reflujo durante 3 horas y media.

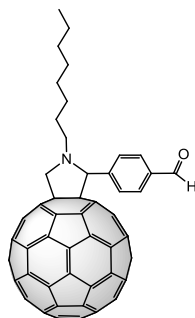
Rendimiento: 47 %.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $C_{166}H_{44}N_2 = 2065.3583$ [M], experimental = 2066.3680 [M⁺].

FTIR (KBr) ν : 2917, 2851, 2775, 845, 533 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Buckyprep Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 400 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 19.74 y 21.36 min.

Compuesto **86** ^{62c}

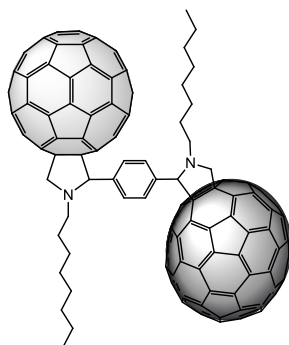


El compuesto **86** ha sido sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía y mostró propiedades espectroscópicas y analíticas idénticas.

Rendimiento: 53 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) 10.03 (s, 1H), 8.02 (2H), 7.95 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 5.16 (s, 1H), 5.14 (d, $J=9.4$ Hz, 1H), 4.17 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 3.18 (m, 1H), 2.60 (m, 1H), 2.00-1.20 (12H), 0.92 (m, 3H,) ppm.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $C_{77}H_{25}NO = 979.1936$ [M], experimental = 980.1972 [M⁺].

Compuesto 87

A una disolución de C_{70} (0.59 mmol) en clorobenceno se le añade benceno-1,4-dicarboxaldehído **109** (0.11 mmol) y *N*-octilglicina (0.59 mmol) y se calienta a reflujo durante 1 hora. Tras dejar enfriar el crudo de reacción se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía en columna sobre Bio-Beds (S-X1, 200-400 mesh), utilizando como eluyente CS_2 . El sólido obtenido se centrifuga en pentano y MeOH, obteniéndose el producto como mezcla de 3 posibles isómeros en forma de un sólido marrón.

Rendimiento: 59 %.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $C_{156}H_{44}N_2 = 1945.3583$ [M], experimental = 1946.3516 [M^+].

FTIR (KBr) ν : 2917, 2847, 2775, 840, 524 cm^{-1} .

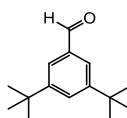
Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Buckyprep Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 400 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 14.15 y 15.26 min.

4.3.3 SISTEMAS DADOR-ACEPTOR DE NUEVA GENERACIÓN DERIVADOS DE C₆₀ Y C₇₀

4.3.3.1 Síntesis de Tríadas Dador-Aceptor₁-Aceptor₂ covalentes

4.3.3.1.1 Síntesis del fragmento dador (D)

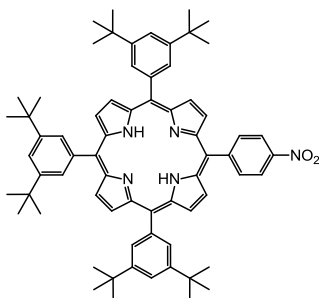
3,5-Di-*terc*-butilbenzaldehído (**90**)¹⁶²



Una mezcla compuesta por 3,5-di-*terc*-butiltolueno (**89**) (10 g, 48.93 mmol), *N*-bromosuccinimida (13.06 g, 73.39 mmol), y peróxido de benzoilo (0.7 g, 2.93 mmol) en 60 mL de tetracloruro de carbono, se mantiene a reflujo durante 4 horas. La mezcla se enfría y se filtra. A continuación, el disolvente se elimina a presión reducida. Al residuo obtenido se añaden hexametilentetramina (37.60 g, 268.24 mmol) en una mezcla de H₂O/EtOH (1:1) (100 mL) a reflujo. Transcurridas 4 horas, se añade HCl concentrado (18 mL) y se mantiene a reflujo durante 1 hora más. Pasado este tiempo, se enfría y se extrae con diclorometano, se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente. El sólido se recrystaliza en hexano para obtener **90** como un sólido blanco.

Rendimiento: 91 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 9.91 (s, 1), 7.59 (s, 2H), 7.08 (s, 1H), 1.25 (s, 18H) ppm.

5-(4-nitrofenil)-10,15,20-tris(3,5-di-*tert*-butilfenil)porfirina (93)¹⁶¹

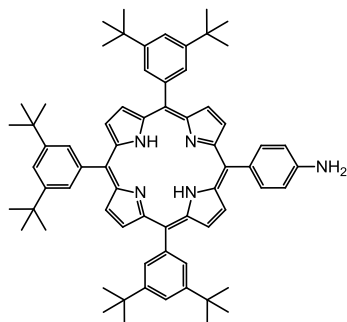
Una disolución de 3,5-di-*tert*-butilbenzaldehído (**90**) (2.5 g, 11.5 mmol), pirrol (**91**) recién destilado (1.02 g, 15.27 mmol) y 4-nitrobenzaldehído (**92**) (563 mg, 3.65 mmol) en 340 mL de cloroformo anhidro, se mantiene a temperatura ambiente bajo ligero flujo de argón y con agitación durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se añade trifluoruro de boro eterato (0.03 mL, 0.23 mmol) y se deja evolucionar la reacción durante 2 horas. A continuación, se añade tetracloro-1,4-benzoquinona (2.8 g, 11.5 mmol) y se lleva a reflujo durante 1 hora. Posteriormente, la mezcla se deja enfriar y el disolvente se elimina a presión reducida. El sólido resultante se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de CHCl₃/Hexano (7:3), obteniéndose el producto **93** como un sólido de color púrpura.

Rendimiento: 12 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.92 (m, 6H), 8.73 (d, *J* = 5 Hz, 2H), 8.64 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8.42 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8.08 (m, 6H), 7.81 (m, 3H), 1.53 (s, 54H), -2.69 (s, 2H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 148.9, 148.8, 148.7, 141.0, 135.1, 129.9, 121.8, 121.2, 121.9, 35.1, 31.8 ppm.

5-(4-aminofenil)-10,15,20-tris(3,5-di-terc-butilfenil)porfirina (95)¹⁶³



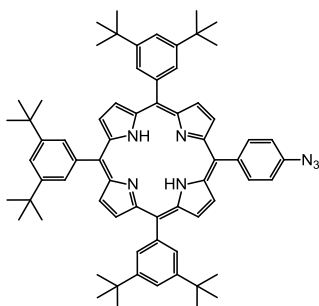
A una disolución de **94** (410 mg 0.411 mmol) en una mezcla de EtOH:HCl (1:1) se le añade cloruro de estaño (II) dihidratado (1.6 g, 7.07 mmol) y se calienta a 70 °C durante 40 minutos. Transcurrido este tiempo, la mezcla se deja enfriar y se diluye en 100 mL de CHCl₃. A continuación se añaden 100 mL de una disolución de NH₄OH saturada, manteniendo en agitación durante 1 h. La fase orgánica se extrae con DCM y se lava con NaOH 0.1 M y agua. Se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente. El sólido resultante se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de CHCl₃/Hexano (2:1), obteniéndose el producto **95** como un sólido de color púrpura.

Rendimiento: 90 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.95 (m, 8H), 8.15 (m, 6H), 8.04 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.85 (m, 3H), 7.05 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 3.95 (m, 2H), 1.58 (s, 54H), -2.67 (s, 2H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 148.7, 146.0, 141.5, 135.6, 132.8, 131.2, 129.9, 121.3, 121.0, 120.4, 113.5, 35.1, 31.9 ppm.

5-(4-azidofenil)-10,15,20-tris(3,5-di-terc-butilfenil)porfirina (96)¹¹⁰



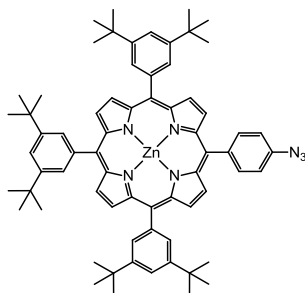
A una disolución de **95** (190 mg 0.19 mmol) en 3 mL de TFA a 0°C, se le añade NaNO₂ (27.1 mg, 0.39 mmol) disuelto en 1 mL de agua destilada, manteniendo la agitación durante 15 minutos a 0°C. A continuación, se añade NaN₃ (38.2 mg, 0.59 mmol) disuelto en 1 mL de agua destilada dejando la mezcla en agitación durante 1 h a 0°C. Transcurrido este tiempo, se añade sobre el matraz agua con hielo, y la fase orgánica se extrae con DCM. Seguidamente, se lava con agua hasta que el color cambia de verde a púrpura. Se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente, obteniéndose el producto **96** como un sólido de color púrpura.

Rendimiento: 60 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.9 (m, 6H), 8.8 (d, 2H), 8.2 (d, 2H), 8.0 (m, 6H), 7.8 (m, 3H), 7.4 (d, 2H), 1.5 (s, 54H), -2.7 (s, 2H) ppm.

FTIR (KBr) ν : 2120 (azida) cm⁻¹.

5-(4-azidofenil)-10,15,20-tris(3,5-di-terc-butilfenil)porfirina de zinc (97)¹¹⁰



A una disolución de la porfirina **96** (93 mg, 0.09 mmol) en una mezcla de CHCl_3 :MeOH (9:1), se añade acetato de zinc (66 mg, 0.36 mmol) y se calienta a reflujo durante 1 h. A continuación la mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo se purifica por filtración cromatográfica en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente CHCl_3 , obteniéndose el producto **97** como un sólido de color rosa.

Rendimiento: 90 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 9.0 (m, 6H), 8.9 (d, 2H), 8.2 (d, 2H), 8.1 (m, 6H), 7.8 (m, 3H), 7.4 (d, 2H), 1.5 (s, 54H) ppm.

MS (MALDI -) m/z : calculado para $\text{C}_{68}\text{H}_{75}\text{N}_7\text{Zn}$ = 1053.5 [M], experimental = 1053.5 [M].

FTIR (KBr) ν : 2120 (azida) cm^{-1} .

4.3.3.1.2 Síntesis de los fragmentos aceptores (A_1A_2 , $A_1S_1A_2$ y $A_1S_2A_2$)

Procedimiento general para la síntesis de hidrazonas

Se disuelven 0.92 mmol del dialdehído monoprotegido correspondiente, en la mínima cantidad de MeOH posible, y se añade 4-nitrofelihidrazina (0.92 mmol). La mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora. A continuación, la disolución se deja enfriar hasta temperatura ambiente, formándose un precipitado. El sólido se filtra y se lava con MeOH frío, obteniéndose en cada caso como producto final un sólido naranja.

Para la síntesis de los compuestos **105**, **110** y **134** se utiliza el procedimiento general usando como dialdehído monoprotegido **104**, **109** y **133**, respectivamente.

Procedimiento general para la síntesis de 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos

Se disuelven 0.34 mmol de la hidrazona correspondiente, en 50 mL de ClPh y se añade NBS (0.34 mmol). Por otra parte, 0.35 mmol de C_{70} se disuelven en ClPh, manteniendo ambas mezclas en agitación durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación, la disolución de hidrazona bromada se añade a la de C_{70} , agitándola a temperatura ambiente durante 30 min más. Pasado este tiempo, se añade 1 mL de Et_3N manteniendo la agitación 15 min. El producto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente CS_2 (separación de C_{70} sin reaccionar), y posteriormente una mezcla CS_2 /tolueno, aumentando la polaridad poco a poco hasta terminar con tolueno como único eluyente. El sólido obtenido se centrifuga en pentano y MeOH, obteniéndose en cada caso, los productos como mezcla de tres isómeros en forma de sólidos marrones.

Para la síntesis de los compuestos **99**, **111** y **114** se utiliza el procedimiento general usando las hidrazonas **98**, **106** y **110**, respectivamente.

Procedimiento general para la síntesis de 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos 3-formilsustituídos

A una disolución del 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullereno correspondiente (0.11 mmol) en 50 mL de DCM, se le añade TFA. La disolución se mantiene en agitación durante 18 h a temperatura ambiente. A continuación, el TFA sobrante se neutraliza con una disolución de Na₂CO₃ 5%. El producto se purifica por extracción con DCM y consecutivos lavados con agua. Posteriormente se seca sobre MgSO₄ y se filtra. El sólido obtenido se centrifuga en pentano y MeOH, obteniéndose en cada caso, los productos como mezcla de 3 posibles isómeros en forma de sólidos marrones.

Para la síntesis de los compuestos **112**, **115** y **136** se utiliza el procedimiento general usando como 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullereno **111**, **114** y **135**, respectivamente.

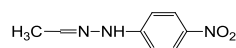
Procedimiento general para la síntesis de dímeros 3-[2(5-propargil)[3,4:1,2][60]fulleropirrolidinil]-1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos

A una disolución de C₆₀ (300 mg, 0.69 mmol) en clorobenceno (120 mL) se le añade *DL*-propargilglicina **101** (0.14 mmol) y el 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullereno 3-formil sustituido correspondiente (0.14 mmol). La disolución se calienta a reflujo durante 18 horas. Tras dejar enfriar el crudo de reacción se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente CS₂ (separación de C₆₀ sin reaccionar), y posteriormente una mezcla CS₂/tolueno, aumentando la polaridad poco a poco hasta terminar con tolueno como único eluyente. El sólido obtenido se centrifuga en pentano y MeOH, obteniéndose en cada caso, los productos como mezcla de seis posibles isómeros en forma de sólidos marrones.

Para la síntesis de los compuestos **102**, **113** y **116** se utiliza el procedimiento general usando como 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullereno 3-formil sustituido **98**, **112** y **115**, respectivamente.

Síntesis de los compuestos 98-116

4-nitrofenilhidrazona del acetaldehído (98)¹⁶⁴

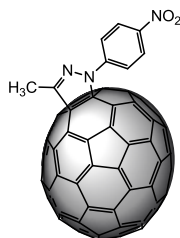


El compuesto **98** ha sido sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía y mostró propiedades espectroscópicas y analíticas idénticas.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.19 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.22 (q, *J* = 5 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 6.81 (q, *J* = 6 Hz, 1H), 2.02 (d, *J* = 5 Hz, 3H), 1.90 (d, *J* = 5 Hz, 3H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 150.3, 141.5, 141.5, 139.8, 139.3, 126.5, 126.3, 112.1, 11.3, 18.4, 12.6 ppm.

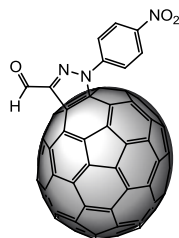
Compuesto 99¹⁶⁵



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos a partir del compuesto **99**, mostrando propiedades espectroscópicas y analíticas idénticas a las descritas en la bibliografía.

¹H-NMR (CS₂/CDCl₃, 300 MHz) δ **5a** 8.55 (d, *J* = 9 Hz, 2H); 8.43 (d, *J* = 9 Hz, 2H); 2.53 (s, 3 H). **5b** 8.15 (d, *J* = 9 Hz, 2H); 7.88 (d, *J* = 9 Hz, 2H); 3.06 (s, 3H). **5c** 8.18 (d, *J* = 9 Hz, 2H); 7.95 (d, *J* = 9 Hz, 2H); 2.57 (s, 3 H) ppm.

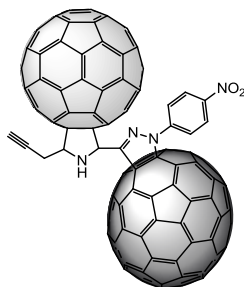
Compuesto 100⁴⁸



El compuesto **100** ha sido sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía y mostró propiedades espectroscópicas y analíticas idénticas.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ **9a** 10.22 (s, 1H), 8.77 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 8.56 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H). **9b** 10.44 (s, 1H), 8.27 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 8.12 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), **9c** 10.13 (s, 1H), 8.30 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 8.17 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H) ppm.

Compuesto 102



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de dímeros 3-[2(5-propargil)[3,4:1,2][60]fulleropirrolidinil]-1-(4-nitrofenil) pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos a partir del compuesto **100**, purificando el compuesto final mediante un percolado sobre gel de sílice, utilizando como eluyente DCM.

Rendimiento: 57 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 150-151.

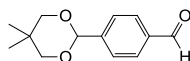
MS (MALDI -) m/z : calculado para $\text{C}_{142}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 = 1803.0$ [M], experimental = 1803.0 [M].

FTIR (KBr) ν : 3289, 2920, 2852, 1737, 1586, 1316, 839, 527 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) : 398 (37500), 315 (75000), 253 (226500) nm.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/acetonitrilo (99:1); flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 24.78-31.2 min.

4-(5,5-Dimetil-1,3-dioxan-2-il)benzaldehído (**104**)¹⁶⁶



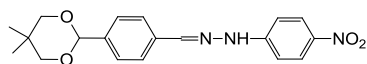
A una disolución de benceno-1,4-dicarboxialdehído **79** (1 g, 7.46 mmol) en tolueno, se añade 2,2-dimetil-1,3-propanodiol **103** (776 mg, 7.46 mmol) y cantidades catalíticas de ácido *p*-toluensulfónico. La mezcla se calienta a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente DCM, obteniéndose el producto **104** como un sólido blanco.

Rendimiento: 70 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 10.02 (s, 1H), 7.89 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 5.45 (s, 1H), , 3.79 (d, $J = 12$ Hz, 2H), 3.67 (d, $J = 12$ Hz, 2H) 1.29 (s, 3H), 0.85 (s, 3H) ppm.

MS (MALDI) m/z : calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3 = 220.1$ [M], experimental = 220.1 [M].

4-nitrofenilhidrazona del 4-(5,5-Dimetil-1,3-dioxan-2-il)benzaldehído (105)



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de las hidrazonas a partir del compuesto **104**, purificando el compuesto final mediante un percolado sobre gel de sílice, utilizando como eluyente DCM.

Rendimiento: 82 %.

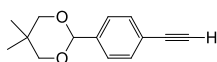
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.19 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 8.10 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.69 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 5.43 (s, 1H), 3.82 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 3.68 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 1.32 (s, 3H), 0.83 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ 149.4, 141.0, 140.4, 139.7, 134.6, 126.7, 126.7, 126.3, 111.8, 101.3, 77.7, 30.3, 23.0, 21.9 ppm.

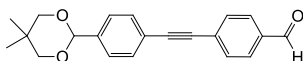
HRMS (ESI-) m/z : calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4 = 355.1492$ [M], experimental = 354.1462 [M].

FTIR (KBr) ν : 3267, 2951, 2847, 1594, 1300, 1104 cm^{-1} .

2-(4-Etinilfenil)-5,5-dimetil-1,3-dioxano (107)¹⁶⁷



El compuesto **107** ha sido sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía y mostró propiedades espectroscópicas y analíticas idénticas.

4-((4-(5,5-Dimetil-1,3-dioxan-2-il)fenil)etnil)benzaldehído (109)

Los compuestos **107** (265 mg, 1.22 mmol) y *p*-iodobenzaldehído **108** (285 mg, 1.22 mmol) se disuelven en Et₃N anhidra (20mL) desgasificando el sistema con argón. A continuación, se adiciona cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (43 mg, 0.06 mmol) y yoduro de cobre (I) (4.66 mg, 0.03 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 48 horas bajo atmósfera inerte. Transcurrido ese tiempo, se adiciona DCM y se lava varias veces con H₂O y una disolución de NH₄Cl. La fase orgánica se seca con MgSO₄ y se elimina el disolvente. El crudo de reacción se purifica mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente DCM, obteniéndose el producto **109** como un sólido blanco.

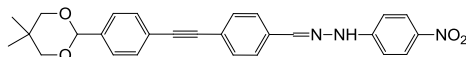
Rendimiento: 85 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 10.02 (s, 1H), 7.86 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.67 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 5.41 (s, 1H), 3.79 (d, *J* = 12 Hz, 2H), 3.66 (d, *J* = 12 Hz, 2H), 1.30 (s, 3H), 0.81 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 191.5, 139.2, 135.4, 132.2, 131.8, 129.6, 129.6, 126.4, 123.0, 101.2, 93.3, 88.8, 77.7, 30.3, 23.1, 21.9 ppm.

HRMS (ESI +) *m/z* : calculado para C₂₁H₂₀O₃ = 320.3817, C₂₁H₂₀O₃ + Na = 343.1304 [M + Na], experimental = 343.1312 [M + Na].

FTIR (KBr) ν : 2959, 2853, 2214, 1696, 1104 cm⁻¹.

4-nitrofenilhidrazona del 4-((4-(5,5-Dimetil-1,3-dioxan-2-il)fenil)etnil)benzaldehído (110)

El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de las hidrazonas a partir del compuesto **109**.

Rendimiento: 88%.

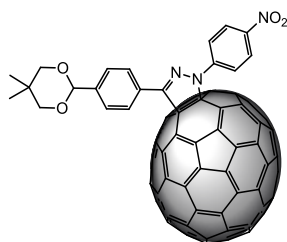
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.21 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 8.09 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.68 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.59-7.55 (m, 6H), 7.16 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 5.42 (s, 1H), 3.80 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 3.68 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 1.32 (s, 3H), 0.83 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ 149.1, 140.6, 140.3, 138.6, 133.8, 132.0, 131.6, 126.6, 126.2, 126.1, 124.3, 123.4, 111.8, 101.2, 91.2, 89.4, 77.6, 30.2, 23.0, 21.8 ppm.

HRMS (ESI-) m/z : calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$ 455.1845 [M], experimental = 454.1748 [M].

FTIR (KBr) ν : 3267, 2952, 2855, 2362, 1595, 1302, 1104 cm^{-1} .

Compuesto 111



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos a partir del compuesto **105**.

Rendimiento: 48%.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 156-157.

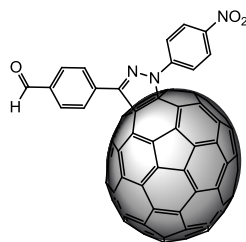
MS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{89}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ = 1193.1 [M], experimental = 1194.1 [M⁺].

FTIR (KBr) ν : 2948, 2890, 2828, 1713, 1587, 1327, 1101, 833 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda,

320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 18.46 min y 19.07 min.

Compuesto 112



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos 3-formil sustituidos a partir del compuesto **111**.

Rendimiento: 95 %.

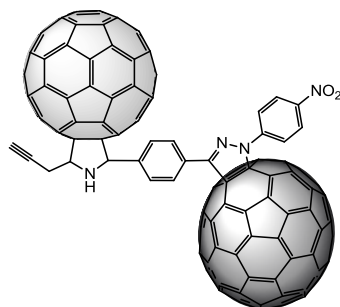
¹H-NMR (CS₂/CDCl₃, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 156-157.

MS (MALDI +) *m/z* : calculado para C₈₄H₉N₃O₃ = 1107.0 [M], experimental = 1109.1 [M⁺].

FTIR (KBr) ν : 2954, 2825, 1693, 1585, 1324, 835 cm⁻¹.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/acetonitrilo (99:1); flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 23.54 min y 25.69 min.

Compuesto 113



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de dímeros 3-[2(5-propargil)[3,4:1,2][60]fulleropirrolidinil]-1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos a partir del compuesto **112**.

Rendimiento: 42 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 156-157.

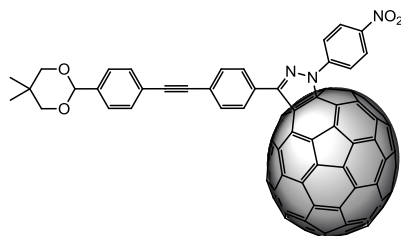
HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{148}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 = 1879.1150$ [M], experimental = 1880.1393 [M^+], 1159.1098 [M-C_{60}].

FTIR (KBr) ν : 3295, 2917, 2852, 2326, 1724, 1584, 1324, 836, 527 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) : 466 (21600), 397 (46900), 311 (74200), 250 (228600) nm.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/acetonitrilo (99:1); flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 24.7 y 25.1 min.

Compuesto 114



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos a partir del compuesto **110**.

Rendimiento: 52%.

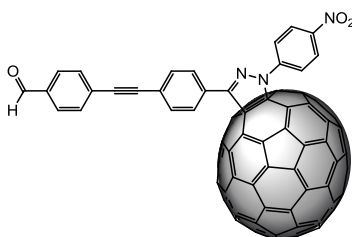
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 157-158.

MS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{97}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4 = 1294.2$ [M], experimental = 1295.1 [M^+].

FTIR (KBr) ν : 2949, 2922, 2846, 1587, 1327, 1103, 837 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 16.70 min y 17.47 min.

Compuesto 115



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos 3-formil sustituidos a partir del compuesto **114**.

Rendimiento: 96 %.

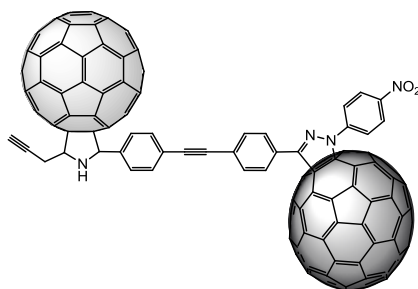
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 157-158.

MS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{92}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3 = 1207.0$ [M], experimental = 1209.1 [M^+].

FTIR (KBr) ν : 2960, 2923, 2852, 1731, 1587, 1324, 833 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 27.16 y 28.49 min.

Compuesto 116



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de dímeros 3-[2(5-propargil)[3,4:1,2][60]fulleropirrolidinil]-1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos a partir del compuesto **115**.

Rendimiento: 41 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 157-158.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{156}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2 = 1979.1463$ [M], experimental = 1980.1877 [M^+], 1259.1459 [M-C_{60}].

FTIR (KBr) ν : 3293, 2959, 2917, 2851, 2321, 1666, 1584, 1323, 830, 526 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) : 466 (21800), 396 (53600), 311 (94500), 250 (225500) nm.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/acetonitrilo (99:1); flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 27.5 y 30.1 min.

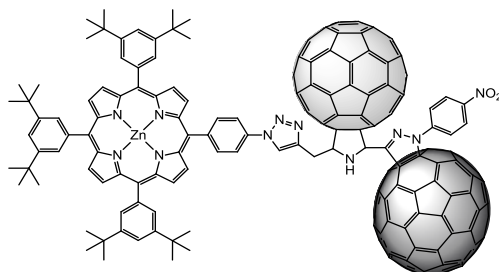
4.3.3.1.3 Síntesis de las tríadas DA_1A_2 y de la díada de referencia

Procedimiento general para la síntesis de tríadas DA_1A_2 (D: Zn-porfirina)

Se disuelve 0.06 mmol de Zn-azidoporfirina **97** y 0.04 mmol del dímero 3-[2(5-propargil)[3,4:1,2][60]fulleropirrolidinil]-1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullereno correspondiente en CHCl_3 (previamente burbujeadado con argón). A continuación, se añade $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.004 mmol), ascorbato sódico (0.008 mmol) y cobre (0) (0.004 mmol) disueltos en agua destilada. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón durante 48 horas. El crudo de reacción se lava con agua. El producto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente CHCl_3 , obteniéndose en cada caso, los productos como mezcla de seis posibles isómeros en forma de sólidos púrpuras.

Para la síntesis de los compuestos **117**, **118** y **119** se utiliza el procedimiento general usando como dímeros 3-[2(5-propargil)[3,4:1,2][60]fulleropirrolidinil]-1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos **102**, **113** y **116** respectivamente.

Tríada 117



Rendimiento: 40 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 160-161.

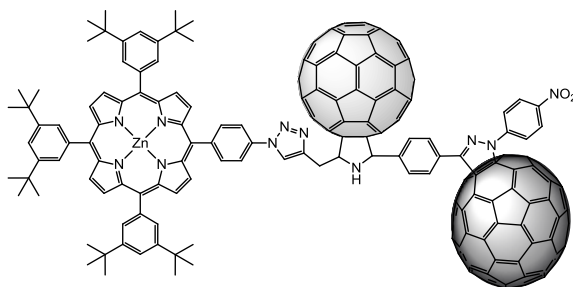
MS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{210}\text{H}_{85}\text{N}_{11}\text{O}_2\text{Zn}$ = 2858.6 [M], experimental = 2859.7 [M^+], 2138.6 [M- C_{60}].

FTIR (KBr) ν : 2955, 2923, 2860, 1736, 1592, 1330, 834, 530 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) : 595 (666), 553 (17300), 465 (20000), 427 (507300), 315 (90600), 253 (234600) nm.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/acetonitrilo (99:1); flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 430 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 14.2-25.2 min (señal ancha).

Tríada 118



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de las triadas DA_1A_2 (D:Zn-porfirina) manteniendo la agitación a temperatura

ambiente bajo atmósfera de argón durante 7 días. La purificación se realiza mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente CHCl_3 , y posteriormente una mezcla de $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (99:1).

Rendimiento: 52 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 160-161.

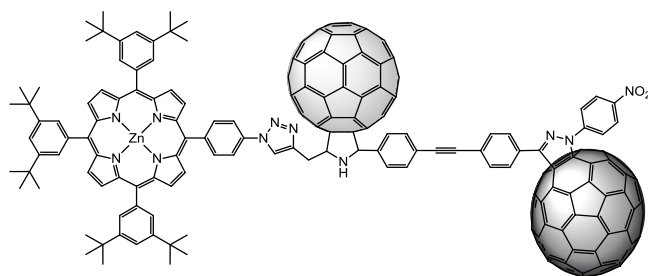
MS (MALDI $-$) m/z : calculado para $\text{C}_{216}\text{H}_{89}\text{N}_{11}\text{O}_2\text{Zn}$ = 2935.7 [M], experimental = 2934.7 [M], 2213.6 [M- C_{60}].

FTIR (KBr) ν : 2956, 2922, 2862, 1590, 1331, 796, 526 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) : 594 (14100), 553 (28800), 426 (460000), 312 (111200), 252 (272300) nm.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/acetonitrilo (99:1); flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 430 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 15.2-21.4 min (señal ancha).

Tríada 119



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de las triadas DA_1A_2 (D:Zn-porfirina) manteniendo la agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón durante 7 días. La purificación se realiza mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente CHCl_3 , y posteriormente una mezcla de $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (99:1).

Rendimiento: 48 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 160-161.

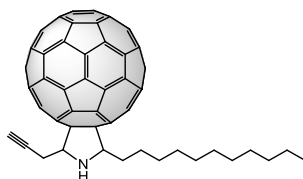
MS (MALDI $-$) m/z : calculado para $\text{C}_{224}\text{H}_{93}\text{N}_{11}\text{O}_2\text{Zn} = 3035.7$ [M], experimental = 3034.6 [M], 2313.6 [M- C_{60}].

FTIR (KBr) ν : 2957, 2901, 2872, 2324, 1659, 1590, 1330, 834, 532 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) : 595 (11600), 552 (26300), 426 (519100), 312 (113100), 253 (242400) nm.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/acetonitrilo (99:1); flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 430 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 18.5-23.8 min (señal ancha).

Compuesto 121



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de dímeros 3-[2(5-propargil)[3,4:1,2][60]fulleropirrolidinil]-1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos usando 0.43 mmol de C_{60} , 0.43 mmol de *DL*-propargilglicina (**101**) y 0.14 mmol de dodecanal (**120**) calentando a reflujo durante 4 horas.

Rendimiento: 80 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$, 300 MHz) δ 5.15-5.10, 4.92-4.85, 4.73-4.68, 3.53-3.14, 2.69-2.43, 2.35-2.24, 2.04-1.79, 1.57-1.28, 0.90-0.85 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$, 75 MHz) δ 156.0, 154.8, 154.5, 152.4, 147.5, 147.5, 147.0, 147.0, 146.9, 146.8, 146.7, 146.7, 146.6, 146.6, 146.6, 146.5, 146.5, 146.4, 146.4, 146.3, 146.3, 146.1, 146.0, 146.0, 145.9, 145.8, 145.8, 145.7, 147.7, 145.6, 145.6, 144.9, 144.9, 144.8, 144.7, 143.6, 143.6, 143.5, 143.1,

143.0, 143.0, 142.8, 142.8, 142.6, 142.6, 142.5, 142.3, 142.3, 142.2, 142.2, 140.6, 140.5, 140.2, 140.1, 137.4, 136.8, 136.0, 135.8, 81.6, 72.5, 72.5, 70.5, 70.1, 68.8, 34.9, 32.3, 30.4, 30.1, 30.0, 29.7, 28.9, 28.5, 24.8, 23.1, 22.9, 14.5 ppm.

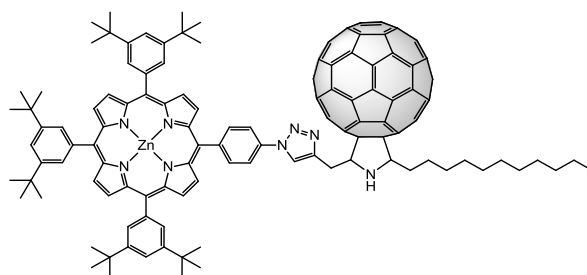
MS (MALDI +) m/z : calculado para $C_{76}H_{29}N = 955.2$ [M], experimental = 956.1 [M^+].

FTIR (KBr) ν : 3301, 2920, 2848, 527 cm^{-1} .

UV-Vis ($CHCl_3$) λ_{max} (ϵ) : 312 (31700), 257 (102000) nm.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 5.8 min y 6.9 min.

Compuesto 122



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de las triadas DA_1A_2 (D:Zn-porfirina) manteniendo la agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón durante 7 horas.

Rendimiento: 81 %.

MS (MALDI +) m/z : calculado para $C_{144}H_{104}N_8Zn = 2009.7$ [M], experimental = 2010.8 [M^+], 1289.7 [M- C_{60}], 1261.7 [M- C_{60} - N_2].

FTIR (KBr) ν : 2957, 2925, 2857, 1591, 527 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) : 552 (10000), 426 (432000), 310 (47000), 258 (112000) nm.

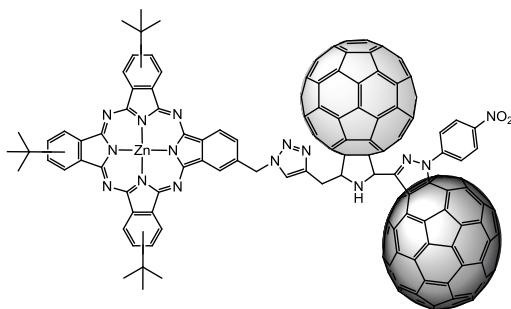
Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 6.2 min y 12.5 min.

Procedimiento general para la síntesis de tríadas DA_1A_2 (D: ftalocianina de Zn)

Se disuelve 0.06 mmol de Zn-azidoftalocianina **123** y 0.04 mmol del dímero 3-[2(5-propargil)[3,4:1,2][60]fulleropirrolidinil]-1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos correspondiente en CHCl_3 (previamente burbujeado con argón). A continuación se añade $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mmol), ascorbato sódico (0.02 mmol) y cobre (0) (0.01 mmol) disueltos en agua destilada. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón durante 5 días. El crudo de reacción se lava con agua y NH_4Cl y se seca sobre Na_2SO_4 . El producto se purifica mediante una cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente hexano:THF (7:3), seguida de una posterior separación mediante cromatografía de exclusión de tamaño sobre Bio-Beds (S-X1, 200-400 mesh) en THF. El sólido obtenido se centrifuga en pentano y DCM hasta que el líquido sobrenadante es incoloro obteniéndose en cada caso, los productos como mezcla isómeros en forma de sólidos verdes.

Para la síntesis de los compuestos **124**, **125** y **126** se utiliza el procedimiento general usando como dímeros 3-[2(5-propargil)[3,4:1,2][60]fulleropirrolidinil]-1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos **102**, **113** y **116** respectivamente.

Triada 124



Rendimiento: 38 %.

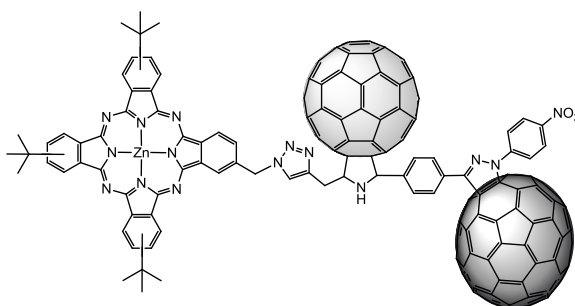
MS (MALDI $-$) m/z : calculado para $C_{187}H_{51}N_{15}O_2Zn$ = 2604.4 [M], experimental = 2604.3 [M], 1883.3 [M- C_{60}].

FTIR (KBr) ν : 2958, 2924, 2853, 1626, 1593, 1326, 829, 531 cm^{-1} .

UV-Vis (THF) λ_{max} (ϵ) : 674 (128400), 609 (29000), 466 (17200), 396 (37400), 343 (99800) nm.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Zorbax-RX-Sil* 5 μm (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/metanol (95:5); flujo, 1 mL/min; longitudud de onda, 320 nm; temperatura, 25 $^{\circ}C$. Tiempo de retención para los isómeros: 9.5-12.2 min (señal ancha).

Triada 125



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de las triadas DA_1A_2 (D:Zn-ftalocianina) manteniendo la agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera de argon durante 7 días.

Rendimiento: 44 %.

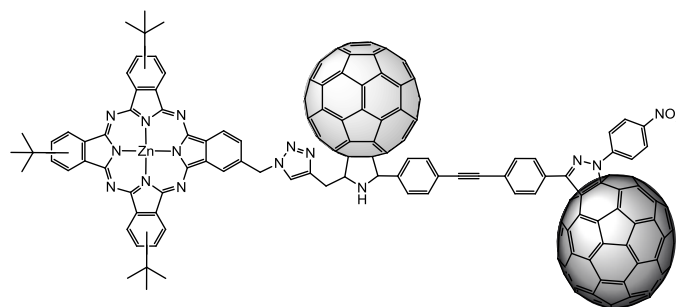
MS (MALDI $-$) m/z : calculado para $C_{193}H_{55}N_{15}O_2Zn = 2679.4$ [M], experimental = 2679.3 [M], 1959.3 [M- C_{60}].

FTIR (KBr) ν : 2958, 2925, 2854, 1642, 1592, 1328, 835, 531 cm^{-1} .

UV-Vis (THF) λ_{max} (ϵ) : 673 (133500), 608 (31100), 464 (19600), 396 (43900), 346 (100800) nm.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Zorbax-RX-Sil 5 μm* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/metanol (95:5); flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 12.9-16.4 min (señal ancha).

Tríada 126



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de las triadas DA_1A_2 (D:Zn-ftalocianina) manteniendo la agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón durante 7 días.

Rendimiento: 41 %.

MS (MALDI $-$) m/z : calculado para $C_{201}H_{59}N_{15}O_2Zn = 2780.4$ [M], experimental = 2780.4 [M], 2059.3 [M- C_{60}].

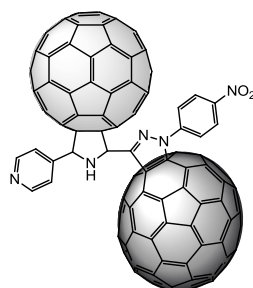
FTIR (KBr) ν : 2958, 2924, 2854, 1623, 1593, 1330, 833, 531 cm^{-1} .

UV-Vis (THF) λ_{max} (ϵ) : 673 (129900), 608 (28400), 467 (17800), 399 (43300), 366 (101600) nm.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Zorbax-RX-Sil 5 μ m* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/metanol (95:5); flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 16.0-20.7 min (señal ancha).

4.3.3.2 Síntesis de díadas Aceptor₁-Aceptor₂ para la preparación de tríadas supramoleculares

Díada 128



Se disuelve 4-(aminometil) piridina **127** (13.5 mg, 0.12 mmol) y el 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullereno 3-formilsustituido **100** (86 mg, 0.08 mmol) en ClPh, manteniendo la mezcla en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón. A continuación, se le añade una disolución de C₆₀ (300 mg, 0.42 mmol) en ClPh y se calienta la mezcla a reflujo durante 22 horas. Tras dejar enfriar el crudo de reacción se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente CS₂ (separación de C₆₀ sin reaccionar), y posteriormente una mezcla CS₂/tolueno, aumentando la polaridad hasta terminar con tolueno/metanol (98:2). El sólido obtenido se centrifuga en pentano y MeOH, obteniéndose en el producto como mezcla de seis posibles isómeros en forma de sólido marrón.

Rendimiento: 36 %.

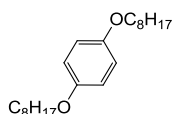
¹H-NMR (CS₂/CDCl₃, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 184-185.

HRMS (MALDI +) *m/z* : calculado para C₁₄₄H₁₁N₅O₂ = 1842.0946 [M], experimental = 1843.0905 [M⁺], 1121.0270 [M-C₆₀]

FTIR (KBr) ν : 2922, 2851, 1634, 1592, 1322, 842, 526 cm⁻¹.

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Zorbax-RX-Sil 5 μ m* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/metanol (99:1); flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 7.91 y 8.27 min.

1,4-Dioctiloxibenceno (**130**)¹⁷⁴



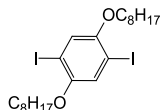
Sobre una disolución de carbonato potásico (62.7 g, 0.45 mol) en 150 mL de DMF, se añade **129** (10 g, 91 mmol) y 40 mL (0.23 mol) de 1-bromooctano. La disolución se calienta a 70 °C durante 72 horas. Transcurrido ese tiempo, se filtra sobre celita, se redissuelve en DCM y se lava con una disolución de NaCl saturado. El crudo se seca sobre MgSO₄ y, tras evaporar el disolvente, el sólido se purifica por cromatografía en columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano:diclorometano (7:3), obteniéndose el producto **130** como un sólido blanco.

Rendimiento: 86 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 6.75 (s, 4H), 3.82 (t, J = 6.3 Hz, 4H), 1.68 (q, J = 6.3 Hz, 4H), 1.34 (m, 12H), 0.83 (t, J = 6.3 Hz, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 153.2, 115.4, 68.6, 31.6, 29.4, 25.7, 14.0 ppm.

2,5-Diyodo-1,4-dihexiloxibenceno (**131**)¹⁷⁴



Se disuelve el compuesto **130** (9.2 g, 27.61 mmol) en una mezcla de ácido acético (50 mL), ácido sulfúrico (0.9 mL) y agua (3.7 mL) añadiendo a continuación yodo (7.6 g, 29.80 mmol). La mezcla de reacción se mantiene a

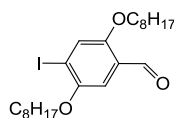
80 °C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se adiciona bisulfito sódico hasta la desaparición de la coloración morada. A continuación, se vierte la reacción sobre una mezcla de 250 mL de agua y hielo y se extrae con DCM. La fase orgánica se lava con agua y una disolución de Na₂CO₃, y se seca sobre MgSO₄. Finalmente se obtiene el compuesto **131** por recristalización en EtOH.

Rendimiento: 92 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.18 (s, 2H), 3.92 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 1.53-1.48 (m, 4H), 1.37-1.27 (m, 8H), 0.95-0.90 (m, 6H) ppm.

¹³C- NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 153.2, 123.0, 86.8, 70.7, 31.95, 30.2, 26.2, 23.0, 14.5 ppm.

4-Yodo-2,5-bis(octiloxi)benzaldehído (**132**)¹⁷⁴



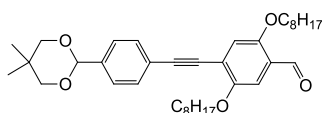
Sobre una disolución del compuesto **131** (5 g, 8.52 mmol) en éter dietílico anhidro (50 mL) a 0 °C bajo atmósfera de argón, se añade n-BuLi 1.6 M en hexano (5.3 mL, 8.52 mmol). La mezcla resultante se agita a esta temperatura durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se añade DMF anhidra (2 mL, 12.80 mmol) y se mantiene la agitación durante 4 horas más. A continuación se añade sobre la mezcla de reacción una disolución saturada de NH₄Cl. La fase orgánica se lava con agua y se seca sobre MgSO₄. Finalmente se obtiene el compuesto **132** por recristalización en hexano como cristales incoloros.

Rendimiento: 80 %.

¹H- NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 10.19 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 4.02 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 4.00 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 1.82 (m, 4H), 1.59-1.29 (m, 12H), 0.89 (t, *J* = 6 Hz, 6H) ppm.

^{13}C - NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 189.1, 155.7, 152.1, 125.1, 124.4, 108.7, 96.7, 69.8, 69.4, 31.7, 29.2, 29.0, 28.9, 26.0, 25.9, 22.6, 14.1 ppm.

4-((4-(5,5-Dimetil-1,3-dioxan-2-il)fenil)etnil)-2,5-bis(octiloxi)benzaldehído (133)



Los compuestos **132** (500 mg, 1.02 mmol) y **107** (221 mg, 1.02 mmol) se disuelven en Et_3N anhidra (20mL) y el sistema se desoxigena con argón. A continuación, se adiciona cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (36 mg, 0.05 mmol) y yoduro de cobre (I) (4 mg, 0.02 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas bajo atmósfera de argón. Transcurrido este tiempo, se adiciona diclorometano y se lava con H_2O y una disolución de NH_4Cl . La fase orgánica se seca con MgSO_4 , se filtra y se elimina el disolvente. El crudo de reacción se purifica mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente DCM, obteniéndose el producto **133** como un sólido blanco.

Rendimiento: 86 %.

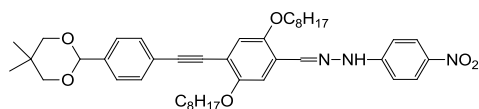
^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 10.45 (s, 1H), 7.56 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.32 (s, 1H), 7.12 (s, 1H), 5.41 (s, 1H), 4.05 (m, 4H), 3.79 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 3.66 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 1.84 (m, 4H), 1.31 (m, 23H), 0.87 (t, $J = 6$ Hz 6H), 0.82 (s, 3H) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 189.2, 155.6, 153.7, 139.0, 131.7, 126.3, 124.8, 123.5, 120.5, 117.3, 101.2, 97.2, 85.8, 77.7, 69.4, 69.3, 31.9, 31.8, 30.3, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 29.2, 26.1, 23.1, 22.7, 22.7, 21.9, 14.1, ppm.

HRMS (ESI +) m/z : calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_5 = 576.3814$, $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_5 + \text{Na} = 599.3707$ [M + Na], experimental = 599.3709 [M + Na].

FTIR (KBr) ν : 2952, 2925, 2854, 2212, 1680, 1097 cm^{-1} .

4-nitrofenilhidrazona del 4-((4-(5,5-Dimetil-1,3-dioxan-2-il)fenil)etnil)-2,5-bis(octiloxi)benzaldehído (134)



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de hidrazonas a partir del compuesto **133**, calentando a reflujo durante 2 horas y 30 minutos.

Rendimiento: 90 %.

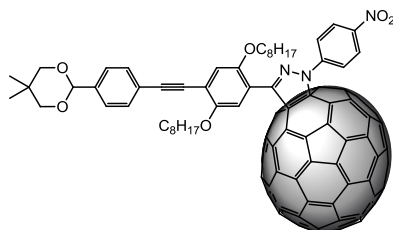
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.21 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 8.20 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 7.57 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.50 (s, 1H), 7.12 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.03 (s, 1H), 5.42 (s, 1H), 4.13 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 4.00 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 3.80 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 3.68 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 1.94-1.79 (m, 4H), 1.92-1.79 (m, 4H), 1.92-1.79 (m, 4H), 1.42-1.26 (m, 23H), 0.90-0.82 (m, 9H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ 154.0, 150.9, 149.3, 140.2, 138.4, 137.1, 131.5, 126.1, 123.8, 123.6, 116.6, 115.0, 111.6, 109.0, 101.2, 95.0, 86.4, 77.6, 69.5, 69.1, 31.8, 30.2, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 26.1, 26.0, 23.0, 22.6, 22.6, 21.8, 14.0 ppm.

HRMS (ESI-) m/z : calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_6$ 711.4247 [M], experimental = 710.4174 [M].

FTIR (KBr) ν : 3282, 2925, 2856, 1599, 1305, 1272, 1103 cm^{-1} .

Compuesto 135



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos a partir del compuesto **134**.

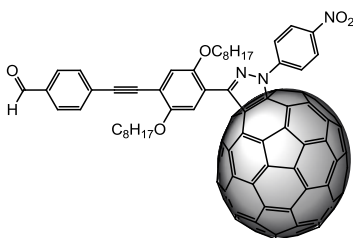
Rendimiento: 44%.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $C_{113}H_{55}N_3O_6 = 1550.4124$ [M], experimental = 1551.4322 [M⁺].

FTIR (KBr) ν : 2922, 2851, 1726, 1590, 1325, 1104, 839 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 8.10 min y 8.54 min.

Compuesto 136



El producto se obtuvo siguiendo el procedimiento general para la síntesis de 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullerenos 3-formilsustituídos a partir del compuesto **135**.

Rendimiento: 96 %.

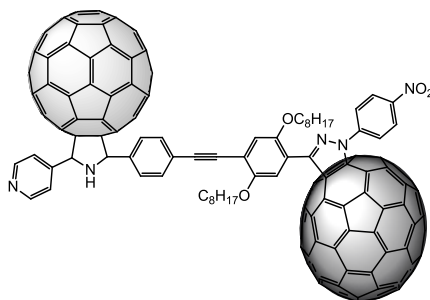
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 184-185.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{108}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_5 = 1464.3393$ [M], experimental = 1465.3523 [M^+].

FTIR (KBr) ν : 2922, 2851, 1699, 1593, 1325, 841 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Cosmosil 5-PYE Waters* (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno; flujo, 0.7 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 10.06 y 10.41 min.

Díada 137



Se disuelve 4-(aminometil) piridina **127** (13.5 mg, 0.12 mmol) y el 1-(4-nitrofenil)pirazolino[4,5:1,2][70]fullereno 3-formilsustituido **136** (122 mg, 0.08 mmol) en ClPh manteniendo la mezcla en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón. A continuación, se le añade una disolución de C_{60} (300 mg, 0.42 mmol) en ClPh y se calienta la mezcla a reflujo durante 22 horas. Tras dejar enfriar el crudo de reacción se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando como eluyente CS_2 (separación de C_{60} sin reaccionar), y posteriormente una mezcla CS_2 /tolueno, aumentando la polaridad hasta terminar con tolueno/metanol (98:2). El sólido obtenido se centrifuga en pentano y MeOH, obteniéndose en el producto como mezcla de seis posibles isómeros en forma de sólido marrón.

Rendimiento: 42 %.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, 300 MHz): consultar análisis y descripción del espectro de resonancia magnética nuclear de protón en las páginas 184-185.

HRMS (MALDI +) m/z : calculado para $\text{C}_{174}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_4 = 2274.3941$ [M], experimental = 2275.3941 [M^+], 1555.4225 [M- C_{60}].

FTIR (KBr) ν : 2924, 2852, 1640, 1598, 1324, 827, 531 cm^{-1} .

Análisis de pureza por HPLC : Condiciones: columna *Zorbax-RX-Sil* 5 μm (4.6 x 250 mm); disolvente, tolueno/metanol (99:1); flujo, 1 mL/min; longitud de onda, 320 nm; temperatura, 25 °C. Tiempo de retención para los isómeros: 8.44 y 9.30 min.

CONCLUSIONES

5 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en los dos capítulos de la presente memoria se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Capítulo 1

Sistemas fotoelectroactivos de cianina/nanoestructuras de carbono

- Se ha llevado a cabo la síntesis de cuatro nuevos sistemas D-A formados en cada caso por un colorante tipo cianina como compuesto dador, que muestra una fuerte absorción en el rango del IR cercano, y una nanoestructura de carbono como compuesto aceptor. La presencia de la cianina hace que estos nuevos derivados absorban en una mayor área del espectro UV-Vis IR cercano, mostrando altos coeficientes de absorción.
- Las díadas cianina-fullereno de C₆₀ y C₇₀ respectivamente, muestran la posibilidad de participar en procesos PET como se confirma mediante el estudio fotofísico realizado, en el cual, se observa una ET desde la cianina al fragmento fullerénico, para formar un estado CS cianina[•]-fullereno^{•-}.
- El estudio fotovoltaico realizado de la díada cianina-C₆₀ muestra, que pese a su gran capacidad de absorción en el IR-cercano, la EQE encontrada en este rango es baja. Esto, junto a los bajos valores de Jsc obtenidos, contribuyen a la obtención de una eficiencia de conversión más baja de lo esperada aunque con valores de Voc razonablemente buenos.
- Para extender el estudio de estos sistemas electroactivos se ha obtenido un nuevo sistema D-A formado a partir de cianina y nanotubos de carbono de pared sencilla, como se confirma mediante los estudios de absorción UV-Vis, FTIR, espectroscopia Raman, ATG y XPS realizados. Además, mediante AFM y TEM se obtienen evidencias de la desagregación y dispersión de los SWCNTs al ser funcionalizados covalentemente a través de la cianina, observándose apilamientos formados por un menor número de nanotubos que los observados en los SWCNTs comerciales.
- Por último, con el objetivo de ampliar la excelente capacidad de luz mostrada por la cianina, se ha llevado a cabo la síntesis de una nueva díada

D-A formada por la cianina y una subftalocianina. El conjunto de ambos fragmentos provoca que la nueva díada se comporte como un cromóforo excepcional, mostrando una fuerte absorción en un amplio rango del espectro visible-IR (desde 350 a 1000 nm).

- El estudio de fluorescencia de la díada muestra la posible comunicación electrónica entre ambos fragmentos que la componen, que se ve confirmada mediante los espectros de absorción con resolución temporal realizados, mostrando la formación de un estado CS cianina[•]-subftalocianina^{••}.

Capítulo 2

Homodímeros y heterodímeros de fullerenos

- Se ha llevado a cabo la síntesis de una nueva familia de dímeros de fullereno, seis [60][60] y [70][70]homodímeros y un [60][70]heterodímero, formados por fragmentos tipo pirrolidino. Además de los diferentes fullerenos usados, se han introducido cadenas alquílicas de diferente longitud y naturaleza (n-butilo, n-octilo y 2-etilhexilo), que nos permite el análisis de las distintas morfologías que pueden adoptar dentro de la capa activa de un dispositivo fotovoltaico.
- El estudio electroquímico realizado indica que cada uno de los dímeros presenta la misma capacidad aceptora de electrones, independientemente del fullereno o cadena alquílica introducida. Esto pone de manifiesto que las distintas propiedades fotovoltaicas que muestran, en principio, sólo están influidas por las distintas morfologías que puedan adoptar en la capa activa.
- Los dispositivos fotovoltaicos realizados de cada uno de los dímeros presentan bajas eficiencias de conversión, mostrando los valores más altos aquellos dispositivos formados por los dímeros de cadena ramificada. Dichos dímeros son los que adoptan una morfología más homogénea en la capa activa, lo que contribuye de una manera positiva al transporte de las cargas a través de ella.

Sistemas dador-aceptor derivados de C₆₀ y C₇₀ de nueva generación

- Se ha llevado a cabo el diseño y síntesis de tres grupos de sistemas multicomponentes fullerénicos DA₁A₂ (dos covalentes y uno

supramolecular) donde, por primera vez, están constituidos por dos fragmentos de fullereno distintos. Cada uno de ellos está formado por un colorante como fragmento dador (ZnP o ZnPc) y un dímero de [60]fulleropirrolidinil-[70]fulleropirazolina, unidos directamente o mediante un espaciador, como fragmento aceptor₁ y aceptor₂, respectivamente.

- El estudio electroquímico realizado de los dímeros [60]fulleropirrolidinil-[70]fulleropirazolina y de sus correspondientes tríadas, muestra la aparición de dos grupos de ondas de reducción distintos en sus voltamperogramas, lo que indica la distinta capacidad electroaceptora de los fragmentos fullerénicos que los componen, pudiendo actuar así como fragmentos A₁A₂ en los sistemas DA₁A₂ preparados. Esto pone de manifiesto la existencia de un gradiente electroquímico unidireccional, desde el fragmento D al fragmento A₂ en cada una de las tríadas, independientemente del colorante utilizado, de la separación introducida entre el fragmento aceptor 1 y 2 respectivamente, y del tipo de unión existente entre D y A₁A₂.
- El estudio fotofísico realizado de una de la tríadas confirma la disposición de los diferentes fragmentos que las constituyen en gradiente electroquímico, desde D a A₂, lo que provoca que al fotoexcitar este tipo de sistemas se observen dos procesos de ET consecutivos desde D a A₁ y desde A₁ a A₂, con la consiguiente formación de dos estados de separación de cargas CS₁ (D^{•+}-A₁^{•-}-A₂) y CS₂ final (D^{•+}-A₁-A₂^{•-}).

SUMMARY

6 SUMMARY

6.1 INTRODUCTION

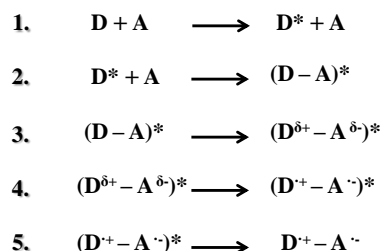
One of the major challenges of modern chemistry is the development of new organic materials for their use as active elements on a molecular scale in different electronic and optoelectronic devices.¹ In this way, materials that display efficiencies of electron transport over long distances, similar to natural processes such as photosynthesis,² are the focus of much research. In order to mimic the process of photosynthesis, the presence of a mechanism based on a unidirectional flow of electrons to generate a long-lived charge separated state is an important factor. Thus, the redox gradient between different fragments of the molecule is an important issue to be considered.

For a better understanding of the electron transfer (ET) process that takes place in the photosynthesis of plants, a variety of organic donor-acceptor (D-A) systems have been synthesized. These systems are used as models to simplify the complex process of energy conversion in nature.

In this context, during the last years there have been synthesized a large number of so-called "artificial photosynthetic systems"³ in which carbon nanostructures are used as electroactive components. To this end, fullerenes⁵ and their derivatives have shown to be good candidates for their use in this type of systems due to their electronic properties^{22b} such as the electron acceptor ability and small reorganization energy they exhibit in electron transfer processes, speeding up the charge separation and decelerating charge recombination.

6.2 BACKGROUND

The photoinduced electron transfer process (PET)¹¹ that takes place in donor-acceptor systems (DA) can be described in five basic steps: 1) photoexcitation of donor or acceptor, 2) formation of a delocalized excitation state between donor and acceptor fragments, 3) polarization of excitation with the corresponding partial charge transfer, 4) ion radical pair formation and 5) complete charge separated to form the charge separation state (CS) (Scheme 1).



Scheme 1. Steps that can take place in the photoinduced electron transfer process.

Based on this scheme, D-A systems linked by covalent bonds as well as by supramolecular interactions have been synthesized in order to study and better understanding each step.⁹³ To study the first step, many organic dyes have been used as donor compounds due to their light-harvesting ability. As acceptor fragment of D-A systems, fullerenes have been widely used due to the excellent electronic properties they display. As a result, a great variety of diads, triads and tetrads containing fullerenes have been reported.^{109a,121a,123,134,135}

Taking into account that a critical issue in the photosynthetic process is the electronic "cascade", in addition to the necessary light-harvesting ability of the D-A systems, the existence of multiple consecutive electron transfer processes is an additional requirement. These multistep processes increase the distance in the formed ion radical pair resulting in a more stable charge separated state, thus retarding the recombination process (Figure 1). For this reason, a great effort has been paid in the preparation of multicomponent DA systems (triads and tetrads) exhibiting a redox gradient between their components as a strategy to improve their respective lifetimes.^{124a}

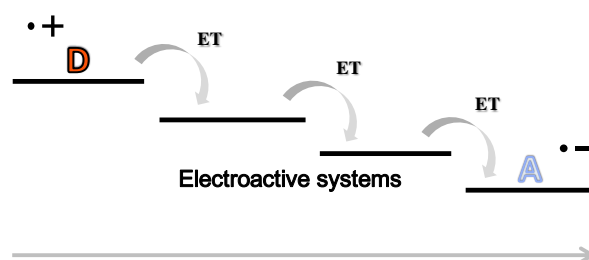


Figure 1. General scheme of an electronic "cascade" process.

6.3 RESULTS

6.3.1 Chapter 1

Cyanine-Carbon nanostructure dyads

Objectives

Based on the cationic “heptamethine” cyanine ability to participate in PET processes as donor components in [60]fullerene-based DA systems,¹¹⁷ our goal is to prepare new D-A dyads that employ anionic “heptamethine” cyanine. This cyanine shows strong light absorption in the near-IR, range of the spectrum where a great part of the solar emission (52%) is located.

Results

We have synthesized four D-A dyads based on an anionic “heptamethine” cyanine as donor unit and different carbon nanostructures as acceptor fragments (Figure 2), namely C₆₀ or C₇₀ fullerene, single wall carbon nanotubes (SWCNTs) or a fluorosubphthalocyanine, respectively.

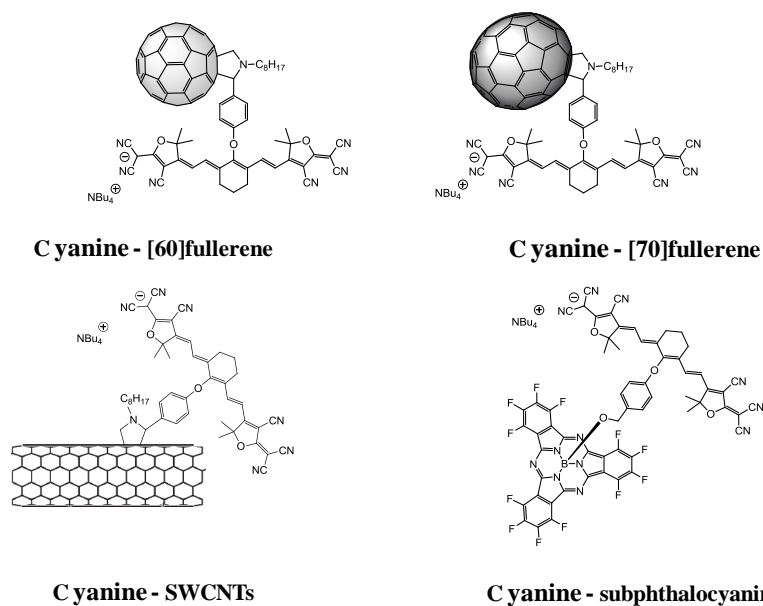


Figure 2. Chemical structure of the D-A dyads prepared based on a cyanine fragment.

In all cases, the cyanine moiety provides a powerful light-harvesting ability to the new systems, showing a strong absorption band at 896 nm with a very high extinction coefficient ($\sim 300000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). The absorption ability along with the electron accepting properties displayed by fullerenes, SWCNTs and subphthalocyanine moieties, enable these new systems to undergo a PET process as confirmed by the photophysical studies. The obtained data reveal that upon irradiation of the cyanine-fullerene/subphthalocyanine dyads with light, one electron is transferred from the cyanine to the acceptor fragment to produce the CS state (cyanine $^{\bullet-}$ -fullerene $^{\bullet+}$ or cyanine $^{\bullet-}$ -subphthalocyanine $^{\bullet+}$) (Figure 3).

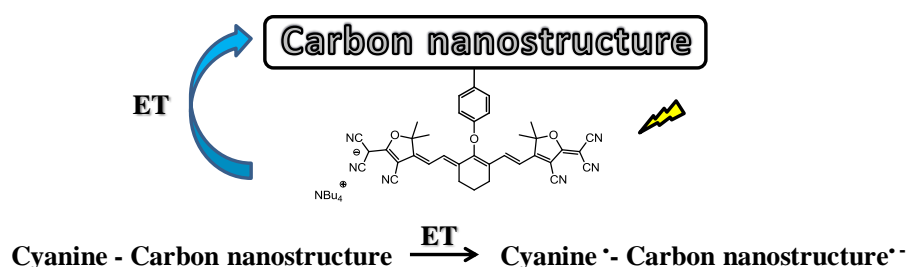


Figure 3. Electron transfer process displaying cyanine-carbon nanostructure dyads which upon photoexcitation, leads to the formation of the CS state.

Due to the exceptional light absorption of the cyanine-fullerene systems, preliminary photovoltaic studies have been done with the cyanine-[60]fullerene D-A dyad, using a Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:D-A/Al device configuration. The J-V measurements show a good value for the open-circuit voltage (V_{oc}) but a low short circuit current (J_{sc}), leading to poor power conversion efficiencies (η).

6.3.2 Chapter 2

Homo and heterofullerene dimers

Objectives

Based on the photovoltaic properties displayed by 2-pirazoline-pyrrolidine fullerene dimers ($\eta \sim 1\%$),⁴⁸ previously described in our research group, we have proposed the synthesis of a new pyrrolidine-pyrrolidine dimer family. Our aim is the study of nanomorphological influences by small structural changes introduced in the dimers, in the active layer of the PV device.

Results

We have synthesized a new series of [60] and [70]fullerene homodimers and a [60][70]heterodimer linked through pyrrolidino-*p*-phenyl-pyrrolidino bridges. We have introduced small structural variations, into the new compounds namely different alkyl chains (n-butyl, n-octyl and 2-ethylhexyl) (Figure 4).

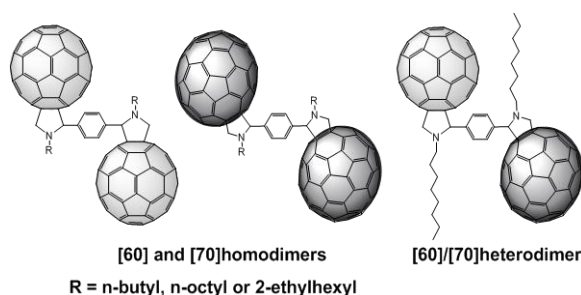


Figure 4. Structure of homo- and heterofullerene dimers.

The electrochemical properties show the same electron acceptor ability, regardless of the fullerene or alkyl chain introduced. Therefore the PV properties must be mainly influenced by the adopting morphology in the active layer. This fact is confirmed by the results obtained from the PV devices fabricated with each dimer in a Glass/FTO/PEDOT:PSS/P3HT:**dimer**/Al configuration. Better power efficiency values have been obtained for dimers containing the 2-ethylhexyl alkyl chain in their structure. These dimers adopt a more uniform morphology in the active layer, as shown in the AFM images, which should contribute in a positive manner to the charge transport (Figure 5).

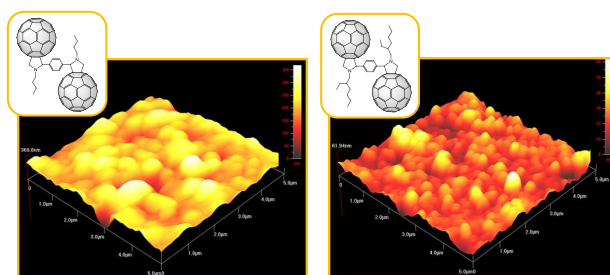


Figure 5. AFM images corresponding to the active layer based on a n-butyl[60]homodimer and 2-ethylhexyl[60]homodimer.

New generation of D-A systems based on C₆₀ and C₇₀ fullerenes

Objectives

Considering the unique electrochemical properties of fullerenes and the light-harvesting properties of porphyrins and phthalocyanines, our aim is the design and preparation of new electroactive multicomponent systems able to create a unidirectional redox gradient. To this end, we have prepared covalently donor-acceptor₁-acceptor₂ (DA₁A₂) triads or, alternatively, using metal-ligand supramolecular interactions from Zn-porphyrin or Zn-phthalocyanine as electron donors and C₆₀/C₇₀ fullerene dimer as electron acceptor₁ and acceptor₂ fragments.

Results

We have carried out the synthesis of three groups of DA₁A₂ triads in which two of them are linked covalently through a triazol bridge using a copper catalized [3+2] cycloaddition reaction, and the other one by metal-ligand supramolecular interactions, as shown in Figure 6. In order to get a better understanding of the PET process that occurs in these systems, two different dyes were introduced as donors and two types of bridge between the acceptor fragments.

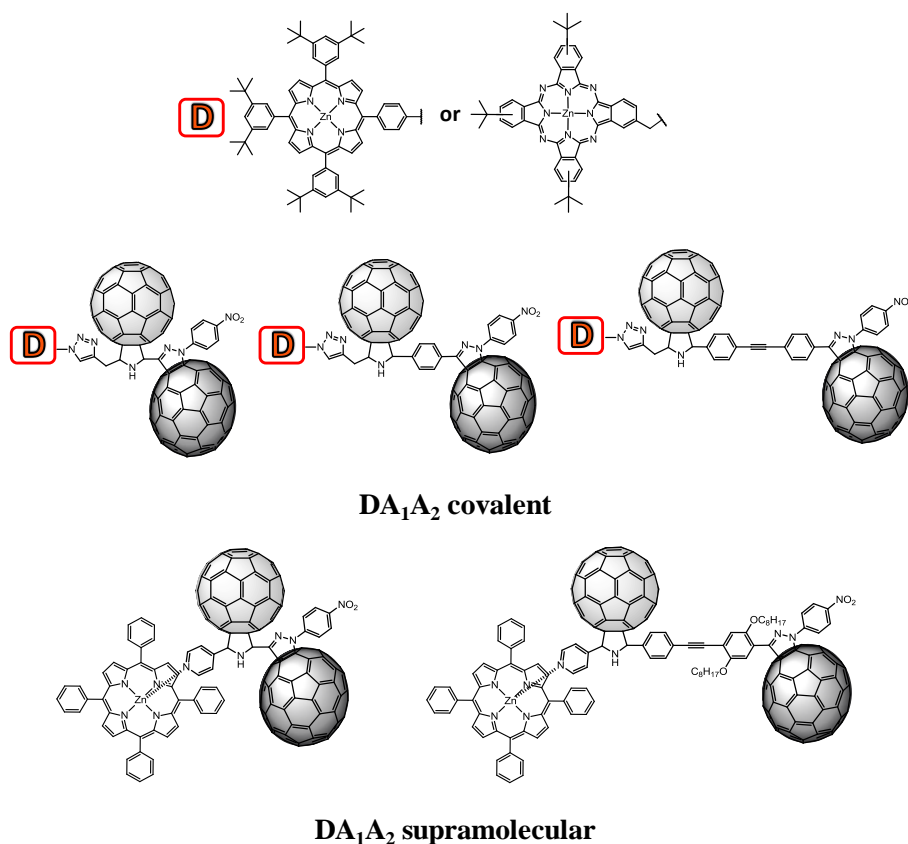


Figure 6. Chemical structure of the DA₁A₂ triads linked covalently or by supramolecular interactions.

The electrochemical properties of each triad show two sets of reduction waves due to the presence of two distinct fullerenes, [60]pyrrolidino and [70]pyrazolino fragments (Figure 7). This different electron acceptor behaviour together with the electron donor properties shown by Zn-porphyrin and Zn-phthalocyanines, create a redox gradient along the DA₁A₂ systems from the donor to the acceptor₂ fragment.

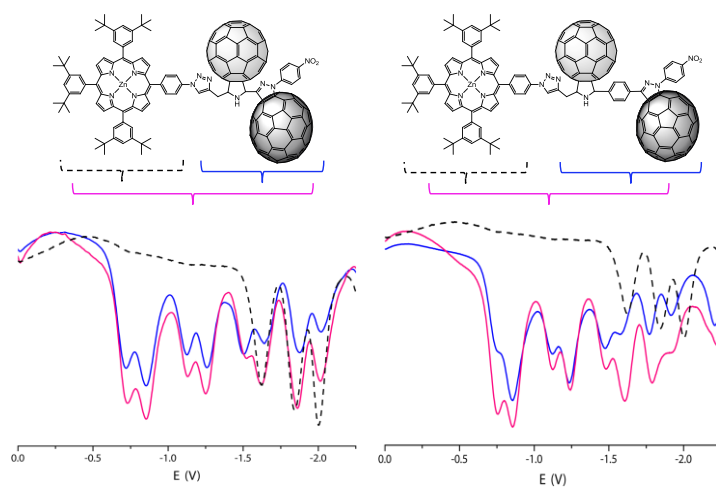


Figure 7. Example of Osteryoung reduction voltammograms obtained from two different triads.

Photophysical studies reveal the existence of two consecutive processes of electron transfer due to the redox gradient displayed between units forming triads (Figure 8). The multistep ET going from D to A₁, and from A₁ to A₂ are confirmed by the presence of radical ion pairs in the differential absorption spectra. These systems represent one of the rare cases in which the ET goes from a primary electron acceptor (C₆₀) to a secondary electron acceptor (C₇₀), affording the corresponding charge separated state.

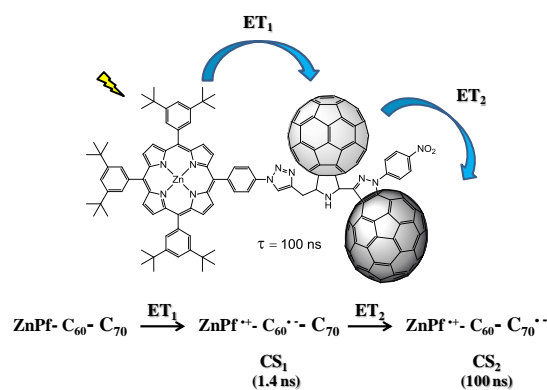


Figure 8. Two consecutive electron transfer processes in a covalent triad upon photoexcitation, with the formation of two different CS states.

6.4 CONCLUSIONS

- New D-A dyads have been synthesized using a cyanine as donor component (D) and a carbon nanostructure as acceptor (A). The electronic spectra show that they are characterized by a strong absorption band in the NIR region of the spectrum due to the presence of cyanine moiety. Preliminary PV studies were performed, showing efficiencies lower than expected.

- In order to study the morphology influence on the efficiencies in active layer of PV devices, a new series of [60] and [70]homodimers and a [60][70]heterodimer were prepared, introducing small changes in their structure. The data collected from the PV study show better efficiency values for dimers containing 2-ethylhexyl alkyl chains, which present the most homogenous active layer according to AFM images.

- Finally, we have carried out the synthesis of a few synthetically demanding DA_1A_2 systems, in which two different fullerene units are presented in a redox gradient for the first time. This electronic gradient allows two consecutive electron transfer processes in triads, as confirmed by photophysical experiments. Moreover, it has been proved that introduction of different donors and spacers between the acceptor fragments, as well as the different interactions used to link the donor and acceptor parts, do not significantly affect their electrochemical properties, maintaining the redox gradient between the components.

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] a) Chem. Rev., **2007**, *107*, 923, Número especial dedicado a "*Organic Electronics and Optoelectronics*"; b) Hot Topics in Chemistry and Materials Science, "Wiley-VCH: <http://www.wiley-vch.de/util/hottopics/o-electronics/>".
- [2] a) J. Barber, B. Andersson, *Nature*, "Revealing the blueprint of photosynthesis", **1994**, *370*, 31; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, "Mimicking Photosynthetic Solar Energy Transduction", **2001**, *34*, 40.
- [3] a) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Faraday Discuss.*, "Realizing artificial photosynthesis", **2012**, *155*, 9; b) S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, "Development of bioinspired artificial photosynthetic systems", **2008**, *10*, 2283; c) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, "Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis", **1992**, *92*, 435.
- [4] a) J.-L. Bredas, J. R. Durrant, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1689, Número especial dedicado a, "Organic Photovoltaics"; b) L. Hammarström, S. Hammes-Schiffer, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1859, Número especial dedicado a, "Artificial Photosynthesis and Solar Fuels"; c) L. Hammarstrom, M. R. Wasielewski, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 2325, Número especial dedicado a, "Biomimetic approaches to artificial photosynthesis"; d) D. M. Guldi, N. Martín, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 585, Número especial dedicado a, "Carbon nanostructures for energy".
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, " C_{60} : Buckminsterfullerene", **1985**, *318*, 162.
- [6] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, "Solid C_{60} : a new form of carbon", **1990**, *347*, 354.
- [7] a) A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, Vol. 127, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2005**; b) A. Montellano López, A. Mateo-Alonso, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, "Materials chemistry of fullerene C_{60} derivatives", **2011**, *21*, 1305; c) J. L. Delgado, M. A. Herranz, N. Martín, *J. Mater. Chem.*, "The nano-forms of carbon", **2008**, *18*, 1417; d) N. Martín, *Chem. Commun.*, "New challenges in fullerene chemistry", **2006**, 2093; e) N. Martín, *Chem. Commun.*, "Two experiments that impacted the fate of fullerenes", **2013**, *49*, 1039.

- [8] a) T. Akasaka, S. Nagase, *Endofullerenes: A new family of carbon clusters*, Kluwer Academic Publishers, **2002**; b) L. Dunsch, S. Yang, *Small*, "Metal Nitride Cluster Fullerenes: Their Current State and Future Prospects", **2007**, 3, 1298; c) M. N. Chaur, F. Melin, A. L. Ortiz, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Chemical, Electrochemical, and Structural Properties of Endohedral Metallofullerenes", **2009**, 48, 7514; d) M. Rudolf, S. Wolfrum, D. M. Guldi, L. Feng, T. Tsuchiya, T. Akasaka, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.*, "Endohedral Metallofullerenes-Filled Fullerene Derivatives towards Multifunctional Reaction Center Mimics", **2012**, 18, 5136; e) X. Lu, L. Feng, T. Akasaka, S. Nagase, *Chem. Soc. Rev.*, "Current status and future developments of endohedral metallofullerenes", **2012**, 41, 7723.
- [9] a) S. Iijima, *Nature*, "Helical microtubules of graphitic carbon", **1991**, 354, 56; b) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", **1993**, 363, 603; c) D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vázquez, R. Beyers, *Nature*, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", **1993**, 363, 605.
- [10] a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", **2004**, 306, 666; b) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, "The rise of graphene", **2007**, 6, 183.
- [11] R. Koeppe, N. S. Sariciftci, *Photochem. Photobiol. Sci.*, "Photoinduced charge and energy transfer involving fullerene derivatives", **2006**, 5, 1122.
- [12] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture)", **1993**, 32, 1111.
- [13] a) D. M. Guldi, N. Martín, Eds., *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2002**; b) F. Langa, J. F. Nierengarten, Eds., *Fullerenes Principles and Applications, 2nd Edition*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, **2012**; c) N. Martín, F. Giacalone, Eds., *Fullerene polymers: Synthesis, properties and applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.
- [14] R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, "Electronic structure and bonding in icosahedral C₆₀", **1986**, 125, 459.

- [15] H. W. Kroto, *Nature*, "The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 ", **1987**, 329, 529.
- [16] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.*, " C_{60} carbon cages", **1986**, 130, 203.
- [17] N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Fullerene $C_{72}Cl_4$: The Exception that Proves the Rule?", **2011**, 50, 5431.
- [18] a) N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan, T. G. Srinivasan, P. R. V. Rao, C. K. Mathews, *J. Org. Chem.*, "Solubility of C_{60} in organic solvents", **1992**, 57, 6077; b) R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, "Solubility of fullerene (C_{60}) in a variety of solvents", **1993**, 97, 3379.
- [19] Fullerenes: An Overview, <http://www.ch.ic.ac.uk/local/projects/unwin/Fullerenes> by Peter Unwin".
- [20] D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, "Fullerenes: three dimensional electron acceptor materials", **2000**, 321.
- [21] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, "Electrochemical detection of C_{60}^{6-} and C_{70}^{6-} : Enhanced stability of fullerides in solution", **1992**, 114, 3978.
- [22] a) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science*, "Systematic Inflation of Buckminsterfullerene C_{60} : Synthesis of Diphenyl Fulleroids C_{61} to C_{66} ", **1991**, 254, 1186; b) D. M. Guldi, N. Martín, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *Cap.9 en "Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties"*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2002**.
- [23] a) Para una revisión véase: N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, " C_{60} -Based Electroactive Organofullerenes", **1998**, 98, 2527; b) F. Langa, P. de la Cruz, E. Espíldora, A. de la Hoz, J. L. Bourdelande, L. Sánchez, N. Martín, *J. Org. Chem.*, " C_{60} -Based Triads with Improved Electron-Acceptor Properties: Pyrazolyipyrazolino[60]fullerenes", **2001**, 66, 5033; c) J. Zhou, A. Rieker, T. Grosser, A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, "Electrochemical investigations of singly and doubly bridged imino[60]fullerenes", **1997**, 1; d) M. Keshavarz-K, B. Knight, R. C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron*, "Linear free energy relation of methanofullerene C_{61} -substituents with cyclic voltammetry: Strong

- electron withdrawal anomaly", **1996**, 52, 5149; e) T. Da Ros, M. Prato, M. Carano, P. Ceroni, F. Paolucci, S. Roffia, *J. Am. Chem. Soc.*, "Enhanced Acceptor Character in Fullerene Derivatives. Synthesis and Electrochemical Properties of Fulleropyrrolidinium Salts", **1998**, 120, 11645.
- [24] Q. Xie, F. Arias, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, "Electrochemically-reversible, single-electron oxidation of C₆₀ and C₇₀", **1993**, 115, 9818.
- [25] a) D. M. Guldi, N. Martín, M. Maggini, E. Menna, *Addition of azomethine ylide: Fulleropyrrolidines in "Fullerenes: from Synthesis to Optoelectronic Properties"*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2002**; b) N. Tagmatarchis, M. Prato, *Synlett*, "The Addition of Azomethine Ylides to [60]Fullerene Leading to Fulleropyrrolidines", **2003**, 768; c) M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, "Fulleropyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives", **1998**, 31, 519.
- [26] K.-F. Liou, C.-H. Cheng, *Chem. Commun.*, "Photoinduced reactions of tertiary amines with [60]fullerene; addition of an [a]-C-H bond of amines to [60]fullerene", **1996**, 52, 1423.
- [27] S.-H. Wu, W.-Q. Sun, D.-W. Zhang, L.-H. Shu, H.-M. Wu, J.-F. Xu, X.-F. Lao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, "1,3-Dipolar cycloaddition of several azomethine ylides to [60]fullerene: synthesis of derivatives of 2',5'-dihydro-1'H-pyrrolo[3',4':1,2][60]fullerene", **1998**, 1733.
- [28] J. Averdung, J. Mattay, *Tetrahedron*, "Exohedral functionalization of [60]fullerene by [3+2] cycloadditions: Syntheses and chemical properties of triazolino-[60]fullerenes and 1,2-(3,4-dihydro-2H-pyrrolo)-[60]fullerenes", **1996**, 52, 5407.
- [29] a) M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R. P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, "Addition reactions of C₆₀ leading to fulleroprolines", **1994**, 305; b) M. Prato, M. Maggini, G. Scorrano, *Synth. Met.*, "Synthesis and applications of fulleropyrrolidines", **1996**, 77, 89.
- [30] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, "Addition of azomethine ylides to C₆₀: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines", **1993**, 115, 9798.
- [31] a) H. Isobe, W. Nakanishi, N. Tomita, S. Jinno, H. Okayama, E. Nakamura, *Chem. Asian J.*, "Gene Delivery by Aminofullerenes:

- Structural Requirements for Efficient Transfection", **2006**, *1*, 167; b) C. Klumpp, L. Lacerda, O. Chaloin, T. D. Ros, K. Kostarelos, M. Prato, A. Bianco, *Chem. Commun.*, "Multifunctionalised cationic fullerene adducts for gene transfer: design, synthesis and DNA complexation", **2007**, 3762; c) D. Sigwalt, M. Holler, J. Iehl, J.-F. Nierengarten, M. Nothisen, E. Morin, J.-S. Remy, *Chem. Commun.*, "Gene delivery with polycationic fullerene hexakis-adducts", **2011**, *47*, 4640.
- [32] R. Maeda-Mamiya, E. Noiri, H. Isobe, W. Nakanishi, K. Okamoto, K. Doi, T. Sugaya, T. Izumi, T. Homma, E. Nakamura, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, "In vivo gene delivery by cationic tetraamino fullerene", **2010**, *107*, 5339.
- [33] A. Montellano, T. Da Ros, A. Bianco, M. Prato, *Nanoscale*, "Fullerene C₆₀ as a multifunctional system for drug and gene delivery", **2011**, *3*, 4035.
- [34] J. L. Delgado, N. Martín, P. de la Cruz, F. Langa, *Chem. Soc. Rev.*, "Pyrazolinofullerenes: a less known type of highly versatile fullerene derivatives", **2011**, *40*, 5232.
- [35] a) R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, "1,3-Dipolar cycloadditions. 76. Concerted nature of 1,3-dipolar cycloadditions and the question of diradical intermediates", **1976**, *41*, 403; b) M.-D. Su, H.-Y. Liao, W.-S. Chung, S.-Y. Chu, *J. Org. Chem.*, "Cycloadditions of 16-Electron 1,3-Dipoles with Ethylene. A Density Functional and CCSD(T) Study", **1999**, *64*, 6710.
- [36] S. Muthu, P. Maruthamuthu, R. Ragunathan, P. R. Vasudeva Rao, C. K. Mathews, *Tetrahedron Lett.*, "Reaction of buckminsterfullerene with 1,3-diphenylnitrilimine : Synthesis of pyrazoline derivatives of fullerene", **1994**, *35*, 1763.
- [37] Y. Matsubara, H. Tada, S. Nagase, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, "Intramolecular Charge Transfer Interaction in 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline Ring-Fused C₆₀", **1995**, *60*, 5372.
- [38] Y. Matsubara, H. Muraoka, H. Tada, Z. Yoshida, *Chem. Lett.*, "Functionalization of C₆₀ with 1,3-Nitrilimine Dipole: Synthesis of 2-Pyrazoline Ring-Fused C₆₀ Derivatives", **1996**, *25*, 373.
- [39] E. Espíldora, J. L. Delgado, P. de la Cruz, A. de la Hoz, V. López-Arza, F. Langa, *Tetrahedron*, "Synthesis and properties of pyrazolino[60]fullerene-donor systems", **2002**, *58*, 5821.

- [40] a) M. J. Gómez-Escalonilla, F. Langa, *Tetrahedron Lett.*, "Heck reaction on fullerene derivatives", **2008**, 49, 3656; b) A. Gouloumis, F. Oswald, M. E. El-Khouly, F. Langa, Y. Araki, O. Ito, *Eur. J. Org. Chem.*, "Synthesis and Photophysical Properties of a Pyrazolino[60]fullerene with Dimethylaniline Connected by an Acetylene Linkage", **2006**, 2006, 2344.
- [41] J. L. Delgado, P. de la Cruz, V. López-Arza, F. Langa, D. B. Kimball, M. M. Haley, Y. Araki, O. Ito, *J. Org. Chem.*, "The Isoindazole Nucleus as a Donor in Fullerene-Based Dyads. Evidence for Electron Transfer", **2004**, 69, 2661.
- [42] a) J. L. Delgado, P. de la Cruz, V. López-Arza, F. Langa, Z. Gan, Y. Araki, O. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, "Synthesis and Photoinduced Intermolecular Electronic Acceptor Ability of Pyrazolo[60]fullerenes vs Tetrathiafulvalene", **2005**, 78, 1500; b) J. L. Delgado, P. de la Cruz, V. López-Arza, F. Langa, *Tetrahedron Lett.*, "A ready access to unprecedented *N*-anilinopyrazolino[60]fullerenes", **2004**, 45, 1651.
- [43] J. Modin, H. Johansson, H. Grennberg, *Org. Lett.*, "New Pyrazolino- and Pyrrolidino[60]fullerenes with Transition-Metal Chelating Pyridine Substituents: Synthesis and Complexation to Ru(II)", **2005**, 7, 3977.
- [44] a) F. Langa, M. J. Gomez-Escalonilla, J.-M. Rueff, T. M. Figueira Duarte, J.-F. Nierengarten, V. Palermo, P. Samorì, Y. Rio, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Eur. J.*, "Pyrazolino[60]fullerene–Oligophenylenevinylene Dumbbell-Shaped Arrays: Synthesis, Electrochemistry, Photophysics, and Self-Assembly on Surfaces", **2005**, 11, 4405; b) F. Langa, M. J. Gómez-Escalonilla, E. Díez-Barra, J. C. García-Martínez, A. de la Hoz, J. Rodríguez-Lopez, A. González-Cortes, V. López-Arza, *Tetrahedron Lett.*, "Synthesis, electrochemistry and photophysical properties of phenylenevinylene fullerodendrimers", **2001**, 42, 3435; c) N. Armaroli, G. Accorsi, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, V. Krasnikov, D. Tsamouras, G. Hadziioannou, M. J. Gómez-Escalonilla, F. Langa, J.-F. Eckert, J.-F. Nierengarten, *J. Mater. Chem.*, "Photoinduced processes in fullerenopyrrolidine and fullerenopyrazoline derivatives substituted with an oligophenylenevinylene moiety", **2002**, 12, 2077.

- [45] J. J. Oviedo, M. E. El-Khouly, P. de la Cruz, L. Perez, J. Garin, J. Orduna, Y. Araki, F. Langa, O. Ito, *New J. Chem.*, "Synthesis and photophysical properties of ruthenocene-[60]fullerene dyads", **2006**, *30*, 93.
- [46] F. Oswald, P. de la Cruz, F. Langa, *Synlett*, "Nitration of Fullerene Derivatives under Mild Conditions", **2007**, 1051.
- [47] J. L. Delgado, F. Oswald, F. Cardinali, F. Langa, N. Martín, *J. Org. Chem.*, "On the Thermal Stability of [60]Fullerene Cycloadducts: Retro-Cycloaddition Reaction of 2-Pyrazolino[4,5:1,2][60]fullerenes", **2008**, *73*, 3184.
- [48] J. L. Delgado, E. Espíldora, M. Liedtke, A. Sperlich, D. Rauh, A. Baumann, C. Deibel, V. Dyakonov, N. Martín, *Chem. Eur. J.*, "Fullerene Dimers (C₆₀/C₇₀) for Energy Harvesting", **2009**, *15*, 13474.
- [49] N. Martín, M. Altable, S. Filippone, A. Martín-Domenech, L. Echegoyen, C. M. Cardona, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Retro-Cycloaddition Reaction of Pyrrolidinofullerenes", **2006**, *45*, 110.
- [50] J. L. Delgado, S. Osuna, P.-A. Bouit, R. Martínez-Alvarez, E. Espíldora, M. Solà, N. Martín, *J. Org. Chem.*, "Competitive Retro-Cycloaddition Reaction in Fullerene Dimers Connected through Pyrrolidinopyrazolino Rings", **2009**, *74*, 8174.
- [51] a) X. Wang, E. Perzon, F. Oswald, F. Langa, S. Admassie, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.*, "Enhanced Photocurrent Spectral Response in Low-Bandgap Polyfluorene and C₇₀-Derivative-Based Solar Cells", **2005**, *15*, 1665; b) S. Shoaee, M. P. Eng, E. Espíldora, J. L. Delgado, B. Campo, N. Martín, D. Vanderzande, J. R. Durrant, *Energy Environ. Sci.*, "Influence of nanoscale phase separation on geminate versus bimolecular recombination in P3HT:fullerene blend films", **2010**, *3*, 971; c) S. K. Pal, T. Kesti, M. Maiti, F. Zhang, O. Inganäs, S. Hellström, M. R. Andersson, F. Oswald, F. Langa, T. Österman, T. Pascher, A. Yartsev, V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.*, "Geminate Charge Recombination in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Films and Implications for Solar Cell Function", **2010**, *132*, 12440.
- [52] C. Yeretizian, K. Hansen, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature*, "Coalescence reactions of fullerenes", **1992**, *359*, 44.
- [53] J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.*, "[60]Fullerene dimers", **2000**, *29*, 13.

- [54] a) K. Komatsu, G.-W. Wang, Y. Murata, T. Tanaka, K. Fujiwara, K. Yamamoto, M. Saunders, *J. Org. Chem.*, "Mechanochemical Synthesis and Characterization of the Fullerene Dimer C₁₂₀", **1998**, *63*, 9358; b) G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature*, "Synthesis and X-ray structure of dumb-bell-shaped C₁₂₀", **1997**, *387*, 583.
- [55] a) R. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, "Is C₁₁₉ a spirane and the first fullerene to contain a four-membered ring?", **1994**, 1629; b) J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, "The dimerization of fullerene RC₆₀ radicals [R = alkyl]", **1992**, *114*, 5454; c) S. Ōsawa, E. Ōsawa, M. Harada, *J. Org. Chem.*, "Internal Rotation in the Singly Bonded Dimers of Substituted C₆₀. A Molecular Lever", **1996**, *61*, 257; d) S. Lu, T. Jin, E. Kwon, M. Bao, Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Highly Efficient Cu(OAc)₂-Catalyzed Dimerization of Monofunctionalized Hydrofullerenes Leading to Single-Bonded [60]Fullerene Dimers", **2012**, *51*, 802; e) G.-W. Wang, C.-Z. Wang, S.-E. Zhu, Y. Murata, *Chem. Commun.*, "Manganese(III) acetate-mediated radical reaction of [60]fullerene with phosphonate esters affording unprecedented separable singly-bonded [60]fullerene dimers", **2011**, *47*, 6111; f) A. Sastre-Santos, C. Parejo, L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, F. Fernández-Lázaro, S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem.*, "C₆₀ dimers connected through pleiadene bridges: fullerenes talking to each other", **2011**, *21*, 1509.
- [56] a) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Fullerene–Acetylene Hybrids: On the Way to Synthetic Molecular Carbon Allotropes", **1994**, *33*, 1366; b) P. Timmerman, L. E. Witschel, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, "Fullerene-Acetylene Molecular Scaffolding: Chemistry of 2-functionalized 1-ethynylated C₆₀, oxidative homocoupling, hexakis-adduct formation, and attempted synthesis of C₁₂₄²⁻", **1996**, *79*, 6.
- [57] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, O. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.*, "Synthesis of *m*-phenylene- and *p*-phenylenebis(phenylfulleroids): two-pearl sections of pearl necklace polymers", **1992**, *114*, 7300.
- [58] A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, "The first dumbbell-type C₆₀ dimer connected by a double donor spacer", **1996**, *37*, 9391.

- [59] B. J. Farrington, M. Jevric, G. A. Rance, A. Ardavan, A. N. Khlobystov, G. A. D. Briggs, K. Porfyrakis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Chemistry at the Nanoscale: Synthesis of an N@C₆₀-N@C₆₀ Endohedral Fullerene Dimer", **2012**, *51*, 3587.
- [60] a) M. Urbani, B. Pelado, P. de la Cruz, K. Yamanaka, O. Ito, F. Langa, *Chem. Eur. J.*, "Synthesis and Photoinduced Energy- and Electron-Transfer Processes of C₆₀-Oligothiophenevinylene-C₇₀ Dumbbell Compounds", **2011**, *17*, 5432; b) L. Sánchez, M. A. Herranz, N. Martín, *J. Mater. Chem.*, "C₆₀-based dumbbells: connecting C₆₀ cages through electroactive bridges", **2005**, *15*, 1409.
- [61] D. Armspach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecroft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.*, "Bucky Ligands: Synthesis, Ruthenium(II) Complexes, and Electrochemical Properties", **1998**, *4*, 723.
- [62] a) J.-P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen, J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta*, "Synthesis, and Optical and Electrochemical Properties of Cyclophane-Type Molecular Dyads Containing a Porphyrin in Close, Tangential Orientation Relative to the Surface of trans-1 Functionalized C₆₀. Preliminary Communication", **1998**, *81*, 1835; b) S. Higashida, H. Imahori, T. Kaneda, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, "Synthesis and Photophysical Behavior of Porphyrins with Two C₆₀ Units", **1998**, *27*, 605; c) Y. Rio, D. Sánchez-García, W. Seitz, T. Torres, J. L. Sessler, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.*, "A Bisfullerene-Bis(dipyrrinato)zinc Complex: Electronic Coupling and Charge Separation in an Easy-to-Assemble Synthetic System", **2009**, *15*, 3956.
- [63] a) S. Ravaine, P. Delhaès, P. Leriche, M. Sallé, *Synth. Met.*, "Synthesis of new donor-acceptor systems through the association of a tetrathiafulvalene core and fullerene units", **1997**, *87*, 93; b) L. Sánchez, M. Sierra, N. Martín, D. M. Guldi, M. W. Wienk, R. A. J. Janssen, *Org. Lett.*, "C₆₀-exTTF-C₆₀ Dumbbells: Cooperative Effects Stemming from Two C₆₀s on the Radical Ion Pair Stabilization", **2005**, *7*, 1691; c) J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín, C. Luo, D. M. Guldi, *Org. Lett.*, "A New Photoactive and Highly Soluble C₆₀-TTF-C₆₀ Dimer: Charge Separation and Recombination", **2000**, *2*, 4021.
- [64] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", **1954**, *25*, 676.

- [65] a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, "Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions", **1995**, 270, 1789; b) S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells", **2007**, 107, 1324; c) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Polymer–Fullerene Composite Solar Cells", **2008**, 47, 58.
- [66] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sánchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, "Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells", **2001**, 11, 374.
- [67] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, "Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene", **1992**, 258, 1474.
- [68] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, "Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: diodes, photodiodes, and photovoltaic cells", **1993**, 62, 585.
- [69] G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, "Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity", **1994**, 64, 3422.
- [70] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, "Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives", **1995**, 60, 532.
- [71] G. Zerza, M. C. Scharber, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, V. I. Srdanov, *J. Phys. Chem. A*, "Photoinduced Charge Transfer between Tetracyano-Anthraquino-Dimethane Derivatives and Conjugated Polymers for Photovoltaics", **2000**, 104, 8315.
- [72] N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, B. Illescas, D. M. Guldi, *Acc. Chem. Res.*, "Electronic Communication in Tetrathiafulvalene (TTF)/C₆₀ Systems: Toward Molecular Solar Energy Conversion Materials?", **2007**, 40, 1015.
- [73] a) J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, S.-G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.*, "Fullerene–Oligophenylenevinylene Hybrids: Synthesis, Electronic Properties, and Incorporation in Photovoltaic

- Devices", **2000**, *122*, 7467; b) D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, C. Brabec, N. S. Sariciftci, *J. Org. Chem.*, "Molecular Engineering of C₆₀-Based Conjugated Oligomer Ensembles: Modulating the Competition between Photoinduced Energy and Electron Transfer Processes", **2002**, *67*, 1141; c) C. M. Atienza, G. Fernández, L. Sánchez, N. Martín, I. S. Dantas, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, "Light harvesting tetrafullerene nanoarray for organic solar cells", **2006**, 514.
- [74] a) K. Feldrapp, W. Brütting, M. Schwoerer, M. Brettreich, A. Hirsch, *Synth. Met.*, "Photovoltaic effect in blend systems and heterostructures of poly(*p*-phenylenevinylene) and C₆₀", **1999**, *101*, 156; b) K. Hosomizu, H. Imahori, U. Hahn, J.-F. Nierengarten, A. Listorti, N. Armaroli, T. Nemoto, S. Isoda, *J. Phys. Chem. C*, "Dendritic Effects on Structure and Photophysical and Photoelectrochemical Properties of Fullerene Dendrimers and Their Nanoclusters", **2007**, *111*, 2777.
- [75] J. C. H. M. T. Rispens, *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, D. M. Guldi and N. Martín, Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2002**.
- [76] a) P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.*, "Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors", **2002**, *81*, 3885; b) F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, "Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells", **2003**, *13*, 85; c) Para una revisión ver: J. L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.*, "Organic photovoltaics: a chemical approach", **2010**, *46*, 4853.
- [77] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, "Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione and Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3%", **2011**, *133*, 4250.
- [78] a) L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, Y. Yang, *Nat. Photon*, "Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer", **2012**, *6*, 180; b) La mayor eficiencia de conversión certificada para un dispositivo solar orgánico (12%) ha sido obtenida por *Heliatek*, "heliatek.com".

- [79] D. M. Guldi, C. Luo, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, "Charge-transfer in a p-stacked fullerene porphyrin dyad: evidence for back electron transfer in the 'Marcus-inverted' region", **2000**, 373.
- [80] a) S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J. P. Hare, T. John Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Chem. Phys.*, "Electronic spectra and transitions of the fullerene C₆₀", **1992**, 160, 451; b) S. P. Sibley, S. M. Argentine, A. H. Francis, *Chem. Phys. Lett.*, "A photoluminescence study of C₆₀ and C₇₀", **1992**, 188, 187; c) R. R. Hung, J. J. Grabowski, *J. Phys. Chem.*, "A precise determination of the triplet energy of carbon (C₆₀) by photoacoustic calorimetry", **1991**, 95, 6073; d) D. Kim, M. Lee, Y. D. Suh, S. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, "Observation of fluorescence emission from solutions of C₆₀ and C₇₀ fullerenes and measurement of their excited-state lifetimes", **1992**, 114, 4429; e) Y. P. Sun, P. Wang, N. B. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, "Fluorescence spectra and quantum yields of buckminsterfullerene (C₆₀) in room-temperature solutions. No excitation wavelength dependence", **1993**, 115, 6378; f) D. M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, "Excited-State Properties of C₆₀ Fullerene Derivatives", **2000**, 33, 695; g) D. M. Guldi, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem. A*, "Photophysical Properties of Mono- and Multiply-Functionalized Fullerene Derivatives", **1997**, 101, 1472; h) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *J. Photochem. Photobiol. B*, "Photochemistry of supramolecular systems containing C₆₀", **2000**, 58, 63; i) H. Imahori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, "Creation of Fullerene-Based Artificial Photosynthetic Systems", **2007**, 80, 621.
- [81] a) T. Kato, T. Kodama, T. Shida, T. Nakagawa, Y. Matsui, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Yamauchi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, "Electronic absorption spectra of the radical anions and cations of fullerenes: C₆₀ and C₇₀", **1991**, 180, 446; b) D. M. Guldi, H. Hungerbühler, E. Janata, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, "Radical-induced redox and addition reactions with C₆₀ studied by pulse radiolysis", **1993**, 84.
- [82] P. P. Ghoroghchian, P. R. Frail, K. Susumu, D. Blessington, A. K. Brannan, F. S. Bates, B. Chance, D. A. Hammer, M. J. Therien, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, "Near-infrared-emissive polymersomes: Self-assembled soft matter for in vivo optical imaging", **2005**, 102, 2922.
- [83] a) L. Beverina, J. Fu, A. Leclercq, E. Zojer, P. Pacher, S. Barlow, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, "Two-Photon Absorption at Telecommunications Wavelengths in a Dipolar Chromophore with a Pyrrole Auxiliary Donor and Thiazole Auxiliary Acceptor", **2005**, *127*, 7282; b) K. Kurotobi, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "A Quadruply Azulene-Fused Porphyrin with Intense Near-IR Absorption and a Large Two-Photon Absorption Cross Section", **2006**, *45*, 3944.
- [84] J.-H. Yum, P. Walter, S. Huber, D. Rentsch, T. Geiger, F. Nüesch, F. De Angelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.*, "Efficient Far Red Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by an Unsymmetrical Squaraine Dye", **2007**, *129*, 10320.
- [85] K. Umezawa, Y. Nakamura, H. Makino, D. Citterio, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, "Bright, Color-Tunable Fluorescent Dyes in the Visible–Near-Infrared Region", **2008**, *130*, 1550.
- [86] a) N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Pentarylene- and Hexarylenebis(dicarboximide)s: Near-Infrared-Absorbing Polyaromatic Dyes", **2006**, *45*, 1401; b) M.-J. Lin, B. Fimmel, K. Radacki, F. Würthner, *Angew. Chem.*, "Halochromic Phenolate Perylene Bisimides with Unprecedented NIR Spectroscopic Properties", **2011**, *123*, 11039; c) R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, *Org. Lett.*, "Highly Efficient Light-Harvesting Organofullerenes", **2005**, *7*, 717.
- [87] P.-A. Bouit, C. Villegas, J. L. Delgado, P. M. Viruela, R. Pou-Amérigo, E. Ortí, N. Martín, *Org. Lett.*, "ExTTF-Based Dyes Absorbing over the Whole Visible Spectrum", **2011**, *13*, 604.
- [88] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.*, "Cyanines during the 1990s: A Review", **2000**, *100*, 1973.
- [89] a) L. Yuan, W. Lin, S. Zhao, W. Gao, B. Chen, L. He, S. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, "A Unique Approach to Development of Near-Infrared Fluorescent Sensors for in Vivo Imaging", **2012**, *134*, 13510; b) N. I. Shank, H. H. Pham, A. S. Waggoner, B. A. Armitage, *J. Am. Chem. Soc.*, "Twisted Cyanines: A Non-Planar Fluorogenic Dye with Superior Photostability and its Use in a Protein-Based Fluoromodule", **2012**, *135*, 242; c) P.-A. Bouit, G. Wetzels, G. Berginc, B. Loiseaux, L. Toupet, P. Feneyrou, Y. Bretonnière, K. Kamada, O. Maury, C. Andraud, *Chem. Mater.*, "Near IR Nonlinear Absorbing Chromophores with Optical Limiting Properties at Telecommunication Wavelengths",

- 2007**, *19*, 5325; d) P.-A. Bouit, C. Aronica, L. Toupet, B. Le Guennic, C. Andraud, O. Maury, *J. Am. Chem. Soc.*, "Continuous Symmetry Breaking Induced by Ion Pairing Effect in Heptamethine Cyanine Dyes: Beyond the Cyanine Limit", **2010**, *132*, 4328; e) J.-H. Yum, S.-R. Jang, P. Walter, T. Geiger, F. Nuesch, S. Kim, J. Ko, M. Gratzel, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.*, "Efficient co-sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by organic sensitizers", **2007**, 4680.
- [90] P.-A. Bouit, E. Di Piazza, S. Rigaut, B. Le Guennic, C. Aronica, L. Toupet, C. Andraud, O. Maury, *Org. Lett.*, "Stable Near-Infrared Anionic Polymethine Dyes: Structure, Photophysical, and Redox Properties", **2008**, *10*, 4159.
- [91] P.-A. Bouit, D. Rauh, S. Neugebauer, J. L. Delgado, E. D. Piazza, S. Rigaut, O. Maury, C. Andraud, V. Dyakonov, N. Martín, *Org. Lett.*, "A "Cyanine–Cyanine" Salt Exhibiting Photovoltaic Properties", **2009**, *11*, 4806.
- [92] a) L. R. Milgrom, *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, Oxford, **1997**; b) *The Porphyrin Handbook: Synthesis and Organic Chemistry, Vol. 1*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [93] T. Umeyama, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, "Photofunctional Hybrid Nanocarbon Materials", **2012**, *117*, 3195.
- [94] T. Hayashi, H. Ogoshi, *Chem. Soc. Rev.*, "Molecular modelling of electron transfer systems by noncovalently linked porphyrin-acceptor pairing", **1997**, *26*, 355.
- [95] N. P. Kamat, Z. Liao, L. E. Moses, J. Rawson, M. J. Therien, I. J. Dmochowski, D. A. Hammer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, "Sensing membrane stress with near IR-emissive porphyrins", **2011**, *108*, 13984.
- [96] J. F. Lovell, M. W. Chan, Q. Qi, J. Chen, G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, "Porphyrin FRET Acceptors for Apoptosis Induction and Monitoring", **2011**, *133*, 18580.
- [97] a) H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, in *Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands II, Vol. 74* (Ed.: J. W. Buchler), Springer Berlin Heidelberg, **1991**, 41; b) F. H. Moser, A. L. Thomas, *The Phthalocyanines, Vol. 1 y 2*, C. R. C., Boca Ratón, Florida, **1983**; c) N. Kobayashi, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, "Phthalocyanines", **1999**, *4*, 345; d) G. de la Torre, C. G. Claessens, T.

- Torres, *Chem. Commun.*, "Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology", **2007**, 2000.
- [98] R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, "Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters", **1934**, 1016.
- [99] G. Y. Yang, M. Hanack, Y. W. Lee, D. Dini, J. F. Pan, *Adv. Mater.*, "Fluorinated Naphthalocyanines Displaying Simultaneous Reverse Saturable Absorption at 532 and 1064 nm", **2005**, *17*, 875.
- [100] J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Molecular Cosensitization for Efficient Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells", **2007**, *46*, 8358.
- [101] a) S. V. Kudrevich, J. E. van Lier, *Coord. Chem. Rev.*, "Azaanalogs of phthalocyanine: syntheses and properties", **1996**, *156*, 163; b) N. Kobayashi, H. Miwa, V. N. Nemykin, *J. Am. Chem. Soc.*, "Adjacent versus Opposite Type Di-Aromatic Ring-Fused Phthalocyanine Derivatives: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Molecular Orbital Calculations", **2002**, *124*, 8007; c) T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "From Subphthalocyanines to Subporphyrins", **2006**, *45*, 2834; d) N. Kobayashi, S. Nakajima, H. Ogata, T. Fukuda, *Chem. Eur. J.*, "Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of Tetra-tert-butylated Tetraazaporphyrins, Phthalocyanines, Naphthalocyanines, and Anthracocyanines, together with Molecular Orbital Calculations", **2004**, *10*, 6294; e) N. Kobayashi, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, "Synthesis, optical properties, structures and molecular orbital calculations of subazaporphyrins, subphthalocyanines, subnaphthalocyanines and related compounds", **1999**, *3*, 453.
- [102] E. Orti, M. C. Piqueras, R. Crespo, J. L. Bredas, *Chem. Mater.*, "Influence of annelation on the electronic properties of phthalocyanine macrocycles", **1990**, *2*, 110.
- [103] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Chem. Rev.*, "Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds Synthesis, Reactivity, and Physical Properties", **2002**, *102*, 835.
- [104] a) E. Tsurumaki, Y. Inokuma, S. Easwaramoorthi, J. M. Lim, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.*, "Peripheral Hexabromination, Hexaphenylation, and Hexaethynylation of meso-Aryl-Substituted Subporphyrins", **2009**,

- 15, 237; b) S. Hayashi, Y. Inokuma, S. Easwaramoorthi, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.*, "Meso-Trialkyl-Substituted Subporphyrins", **2010**, 122, 331; c) N. Shibata, B. Das, E. Tokunaga, M. Shiro, N. Kobayashi, *Chem. Eur. J.*, "Trifluoroethoxy-Coating Improves the Axial Ligand Substitution of Subphthalocyanine", **2010**, 16, 7554.
- [105] a) M. Geyer, F. Plenzig, J. Rauschnabel, M. Hanack, B. del Rey, A. Sastre, T. Torres, *Synthesis*, "Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties", **1996**, 1996, 1139; b) M. Hanack, M. Geyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, "Synthesis and separation of structural isomers of tri-tert-butylsubphthalocyaninatophenylboron(III)", **1994**, 2253.
- [106] M. E. El-Khouly, O. Ito, P. M. Smith, F. D'Souza, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, "Intermolecular and supramolecular photoinduced electron transfer processes of fullerene-porphyrin/phthalocyanine systems", **2004**, 5, 79.
- [107] G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.*, "Towards artificial photosynthesis: Supramolecular, donor-acceptor, porphyrin- and phthalocyanine/carbon nanostructure ensembles", **2012**, 256, 2453.
- [108] a) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature*, "Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria", **1995**, 374, 517; b) A. Harriman, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, "A strategy for constructing photosynthetic models: porphyrin-containing modules assembled around transition metals", **1996**, 25, 41; c) P. Jordan, P. Fromme, H. T. Witt, O. Klukas, W. Saenger, N. Krausz, *Nature*, "Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5 Å resolution", **2001**, 411, 909.
- [109] a) D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, C. Stanisky, R. J. Cross, M. Niemi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, "Azobenzene-Linked Porphyrin-Fullerene Dyads", **2007**, 129, 15973; b) A. Ciammaichella, P. O. Dral, T. Clark, P. Tagliatesta, M. Sekita, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.*, "A π -Stacked Porphyrin-Fullerene Electron Donor-Acceptor Conjugate That Features a Surprising Frozen Geometry", **2012**, 18, 14008; c) K. Tamaki, H. Imahori, Y. Sakata, Y. Nishimura, I. Yamazaki, *Chem.*

- Commun.*, "Synthesis and photophysical properties of a diporphyrin-fullerene triad", **1999**, 625; d) G. Kodis, P. A. Liddell, L. de la Garza, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Mater. Chem.*, "Photoinduced electron transfer in p-extended tetrathiafulvalene-porphyrin-fullerene triad molecules", **2002**, 12, 2100; e) S.-H. Lee, A. G. Larsen, K. Ohkubo, Z.-L. Cai, J. R. Reimers, S. Fukuzumi, M. J. Crossley, *Chem. Sci.*, "Long-lived long-distance photochemically induced spin-polarized charge separation in b,b'-pyrrolic fused ferrocene-porphyrin-fullerene systems", **2012**, 3, 257; f) J. Santos, B. M. Illescas, M. Wielopolski, A. M. G. Silva, A. C. Tomé, D. M. Guldi, N. Martín, *Tetrahedron*, "Efficient electron transfer in β -substituted porphyrin-C₆₀ dyads connected through a *p*-phenylenevinylene dimer", **2008**, 64, 11404; g) A. Molina-Ontoria, M. Wielopolski, J. Gebhardt, A. Gouloumis, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, "[2,2]Paracyclophane-Based π -Conjugated Molecular Wires Reveal Molecular-Junction Behavior", **2011**, 133, 2370.
- [110] M. A. Fazio, O. P. Lee, D. I. Schuster, *Org. Lett.*, "First Triazole-Linked Porphyrin-Fullerene Dyads", **2008**, 10, 4979.
- [111] a) R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, **1984**; b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes", **2002**, 41, 2596.
- [112] a) K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, "Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions", **1998**, 98, 863; b) F. Amblard, J. H. Cho, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.*, "Cu(I)-Catalyzed Huisgen Azide-Alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction in Nucleoside, Nucleotide, and Oligonucleotide Chemistry", **2009**, 109, 4207.
- [113] G. de Miguel, M. Wielopolski, D. I. Schuster, M. A. Fazio, O. P. Lee, C. K. Haley, A. L. Ortiz, L. Echegoyen, T. Clark, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, "Triazole Bridges as Versatile Linkers in Electron Donor-Acceptor Conjugates", **2011**, 133, 13036.
- [114] S. González, N. Martín, A. Swartz, D. M. Guldi, *Org. Lett.*, "Addition Reaction of Azido-exTTFs to C₆₀: Synthesis of Fullerotriazoline and Azafulleroid Electroactive Dyads", **2003**, 5, 557.

- [115] N. Narayanan, G. Patonay, *J. Org. Chem.*, "A New Method for the Synthesis of Heptamethine Cyanine Dyes: Synthesis of New Near-Infrared Fluorescent Labels", **1995**, *60*, 2391.
- [116] R. S. Lepkowicz, O. V. Przhonska, J. M. Hales, J. Fu, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, M. V. Bondar, Y. L. Slominsky, A. D. Kachkovski, *Chem. Phys.*, "Nature of the electronic transitions in thiacyanines with a long polymethine chain", **2004**, *305*, 259.
- [117] P.-A. Bouit, F. Spänig, G. Kuzmanich, E. Krokos, C. Oelsner, M. A. García-Garibay, J. L. Delgado, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.*, "Efficient Utilization of Higher-Lying Excited States to Trigger Charge-Transfer Events", **2010**, *16*, 9638.
- [118] F. Meng, J. Hua, K. Chen, H. Tian, L. Zuppiroli, F. Nuesch, *J. Mater. Chem.*, "Synthesis of novel cyanine-fullerene dyads for photovoltaic devices", **2005**, *15*, 979.
- [119] A. N. Amin, M. E. El-Khouly, N. K. Subbaiyan, M. E. Zandler, S. Fukuzumi, F. D'Souza, *Chem. Commun.*, "A novel BF₂-chelated azadipyrrromethene-fullerene dyad: synthesis, electrochemistry and photodynamics", **2012**, *48*, 206.
- [120] a) S. Fukuzumi, T. Kojima, *J. Mater. Chem.*, "Photofunctional nanomaterials composed of multiporphyrins and carbon-based p-electron acceptors", **2008**, *18*, 1427; b) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, H. Imahori, J. Shao, Z. Ou, G. Zheng, Y. Chen, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, "Photochemical and Electrochemical Properties of Zinc Chlorin-C₆₀ Dyad as Compared to Corresponding Free-Base Chlorin-C₆₀, Free-Base Porphyrin-C₆₀, and Zinc Porphyrin-C₆₀ Dyads", **2001**, *123*, 10676.
- [121] a) Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J. A. McDonald, I. M. Blake, M. J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, "Long-Lived Charge-Separated State Produced by Photoinduced Electron Transfer in a Zinc Imidazoporphyrin-C₆₀ Dyad", **2003**, *5*, 2719; b) D. González-Rodríguez, T. Torres, M. M. Olmstead, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, C. A. Castellanos, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, "Photoinduced Charge-Transfer States in Subphthalocyanine-Ferrocene Dyads", **2006**, *128*, 10680.
- [122] P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, "Photoinduced

- Charge Separation and Charge Recombination to a Triplet State in a Carotene–Porphyrin–Fullerene Triad", **1997**, *119*, 1400.
- [123] B. M. Illescas, J. Santos, M. Wielopolski, C. M. Atienza, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, "Electron transfer through exTTF bridges in electron donor-acceptor conjugates", **2009**, 5374.
- [124] a) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, "Charge Separation in a Novel Artificial Photosynthetic Reaction Center Lives 380 ms", **2001**, *123*, 6617; b) H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.*, "Porphyrin-fullerene linked systems as artificial photosynthetic mimics", **2004**, *2*, 1425.
- [125] Y. Wu, Y. Li, H. Li, Q. Shi, H. Fu, J. Yao, *Chem. Commun.*, "N-type cascade electron transfer along an oxidative gradient", **2009**, 6955.
- [126] a) F. D'Souza, O. Ito, *Chem. Commun.*, "Supramolecular donor-acceptor hybrids of porphyrins/phthalocyanines with fullerenes/carbon nanotubes: electron transfer, sensing, switching, and catalytic applications", **2009**, 4913; b) F. D'Souza, O. Ito, *Coord. Chem. Rev.*, "Photoinduced electron transfer in supramolecular systems of fullerenes functionalized with ligands capable of binding to zinc porphyrins and zinc phthalocyanines", **2005**, *249*, 1410.
- [127] F. D'Souza, K. Kandish, *Handbook of Carbon Nano Materials, Vol. 1, Synthesis and Supramolecular Systems*, World Scientific, Londres, U.K., **2011**.
- [128] a) J. L. Sessler, E. Karnas, E. Sedenberg, in *Supramol. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**; b) A. Satake, Y. Kobuke, *Tetrahedron*, "Dynamic supramolecular porphyrin systems", **2005**, *61*, 13.
- [129] a) K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, "A Cyclic Dimer of Metalloporphyrin Forms a Highly Stable Inclusion Complex with C₆₀", **1999**, *121*, 9477; b) F. D'Souza, A. N. Amin, M. E. El-Khouly, N. K. Subbaiyan, M. E. Zandler, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, "Control over Photoinduced Energy and Electron Transfer in Supramolecular Polyads of Covalently linked azaBODIPY-Bisporphyrin 'Molecular Clip' Hosting Fullerene", **2011**, *134*, 654; c) A. Takai, M. Chkounda, A. Eggenpilller, C. P. Gros, M. Lachkar, J.-M. Barbe, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, "Efficient Photoinduced Electron Transfer in a Porphyrin

- Tripod–Fullerene Supramolecular Complex via π – π Interactions in Nonpolar Media", **2010**, *132*, 4477.
- [130] D. Balbinot, S. Atalick, D. M. Guldi, M. Hatzimarinaki, A. Hirsch, N. Jux, *J. Phys. Chem. B*, "Electrostatic Assemblies of Fullerene–Porphyrin Hybrids: Toward Long-Lived Charge Separation", **2003**, *107*, 13273.
- [131] a) K. Li, D. I. Schuster, D. M. Guldi, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, "Convergent Synthesis and Photophysics of [60]Fullerene/Porphyrin-Based Rotaxanes", **2004**, *126*, 3388; b) N. Watanabe, N. Kihara, Y. Furusho, T. Takata, Y. Araki, O. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Photoinduced Intrarotaxane Electron Transfer between Zinc Porphyrin and [60]Fullerene in Benzonitrile", **2003**, *42*, 681.
- [132] L. Sánchez, M. Sierra, N. Martín, A. J. Myles, T. J. Dale, J. Rebek, W. Seitz, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Exceptionally Strong Electronic Communication through Hydrogen Bonds in Porphyrin–C₆₀ Pairs", **2006**, *45*, 4637.
- [133] a) F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, V. T. Hoang, A. Klykov, M. VanStipdonk, A. Perera, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Phys. Chem. A*, "Spectroscopic, Electrochemical, and Photochemical Studies of Self-Assembled via Axial Coordination Zinc Porphyrin–Fulleropyrrolidine Dyads", **2002**, *106*, 3243; b) S. Fukuzumi, K. Saito, K. Ohkubo, T. Khoury, Y. Kashiwagi, M. A. Absalom, S. Gadde, F. D'Souza, Y. Araki, O. Ito, M. J. Crossley, *Chem. Commun.*, "Multiple photosynthetic reaction centres composed of supramolecular assemblies of zinc porphyrin dendrimers with a fullerene acceptor", **2011**, *47*, 7980; c) F. D'Souza, S. Gadde, M. E. Zandler, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, *Chem. Commun.*, "Supramolecular complex composed of a covalently linked zinc porphyrin dimer and fulleropyrrolidine bearing two axially coordinating pyridine entities", **2004**, 2276; d) F. D'Souza, R. Chitta, S. Gadde, M. E. Zandler, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, O. Ito, *Chem. Commun.*, "Supramolecular porphyrin-fullerene via 'two-point' binding strategy: Axial-coordination and cation-crown ether complexation", **2005**, 1279; e) A. Trabolsi, M. Elhabiri, M. Urbani, J. L. Delgado, F. Ajamaa, N. Solladie, A.-M. Albrecht-Gary, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, "Supramolecular

- click chemistry for the self-assembly of a stable Zn(II)-porphyrin-C₆₀ conjugate", **2005**, 5736.
- [134] F. D'Souza, P. M. Smith, S. Gadde, A. L. McCarty, M. J. Kullman, M. E. Zandler, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, *J. Phys. Chem. B*, "Supramolecular Triads Formed by Axial Coordination of Fullerene to Covalently Linked Zinc Porphyrin–Ferrocene(s): Design, Syntheses, Electrochemistry, and Photochemistry", **2004**, 108, 11333.
- [135] F. D'Souza, C. A. Wijesinghe, M. E. El-Khouly, J. Hudson, M. Niemi, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, M. E. Zandler, S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, "Ultrafast excitation transfer and charge stabilization in a newly assembled photosynthetic antenna-reaction center mimic composed of boron dipyrin, zinc porphyrin and fullerene", **2011**, 13, 18168.
- [136] F. D'Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler, A. L. McCarty, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, "Energy Transfer Followed by Electron Transfer in a Supramolecular Triad Composed of Boron Dipyrin, Zinc Porphyrin, and Fullerene: A Model for the Photosynthetic Antenna-Reaction Center Complex", **2004**, 126, 7898.
- [137] G. A. Reynolds, K. H. Drexhage, *J. Org. Chem.*, "Stable heptamethine pyrylium dyes that absorb in the infrared", **1977**, 42, 885.
- [138] a) G. Melikian, F. P. Rouessac, C. Alexandre, *Synth. Commun.*, "Synthesis of Substituted Dicyanomethylendihydrofurans", **1995**, 25, 3045; b) D. Villemin, L. Liao, *Synth. Commun.*, "Rapid and efficient synthesis of 2-[3-cyano-4-(2-arylidene)-5, 5-dimethyl-5H-furan-2-ylidene]-malononitrile under focused microwave irradiation", **2001**, 31, 1771.
- [139] a) L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.*, "Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives", **1998**, 31, 593; b) A. Molina-Ontoria, G. Fernández, M. Wielopolski, C. Atienza, L. Sánchez, A. Gouloumis, T. Clark, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, "Self-Association and Electron Transfer in Donor–Acceptor Dyads Connected by meta-Substituted Oligomers", **2009**, 131, 12218.
- [140] a) D. M. Guldi, F. Hauke, A. Hirsch, *Res. Chem. Intermed.*, "Fullerenes (C₆₀) versus heteroazafullerenes (C₅₉N); a photophysical comparison of their monoadducts and hexaadducts", **2002**, 28, 817; b) M. R. Fraelich, R. B. Weisman, *J. Phys. Chem.*, "Triplet states of fullerene C₆₀ and C₇₀

- in solution: long intrinsic lifetimes and energy pooling", **1993**, 97, 11145.
- [141] G. H. Sarova, U. Hartnagel, D. Balbinot, S. Sali, N. Jux, A. Hirsch, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.*, "Testing Electron Transfer within Molecular Associates Built around Anionic C₆₀ and C₇₀ Dendrofullerenes and a Cationic Zinc Porphyrin", **2008**, 14, 3137.
- [142] a) D. M. Guldi, V. Sgobba, *Chem. Commun.*, "Carbon nanostructures for solar energy conversion schemes", **2011**, 47, 606; b) S. Wang, Q. Zeng, L. Yang, Z. Zhang, Z. Wang, T. Pei, L. Ding, X. Liang, M. Gao, Y. Li, L.-M. Peng, *Nano Lett.*, "High-Performance Carbon Nanotube Light-Emitting Diodes with Asymmetric Contacts", **2011**, 11, 23; c) J. M. Lee, J. S. Park, S. H. Lee, H. Kim, S. Yoo, S. O. Kim, *Adv. Mater.*, "Selective Electron- or Hole-Transport Enhancement in Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells with N- or B-Doped Carbon Nanotubes", **2011**, 23, 629; d) C. Ehli, D. M. Guldi, M. A. Herranz, N. Martín, S. Campidelli, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, "Pyrene-tetrathiafulvalene supramolecular assembly with different types of carbon nanotubes", **2008**, 18, 1498.
- [143] A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.*, "Functionalization of Carbon Nanotubes", **2005**, 245, 193.
- [144] a) N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, *Chem. Rev.*, "Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes", **2010**, 110, 5366; b) P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.*, "Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes", **2009**, 38, 2214.
- [145] K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden, M. L. H. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, "Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes via the Bingel Reaction", **2003**, 125, 8722.
- [146] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, "Organic Functionalization of Carbon Nanotubes", **2002**, 124, 760.
- [147] V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vázquez, M. Prato, D. M. Guldi, A. Kukovecz, H. Kuzmany, *J. Am. Chem. Soc.*, "Purification of HiPCO Carbon Nanotubes via Organic Functionalization", **2002**, 124, 14318.
- [148] a) F. G. Brunetti, M. A. Herrero, J. M. Muñoz, A. Díaz-Ortiz, J. Alfonsi, M. Meneghetti, M. Prato, E. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.*, "Microwave-

- Induced Multiple Functionalization of Carbon Nanotubes", **2008**, *130*, 8094; b) M. Vizuite, M. Barrejón, M. J. Gómez-Escalonilla, F. Langa, *Nanoscale*, "Endohedral and exohedral hybrids involving fullerenes and carbon nanotubes", **2012**, *4*, 4370.
- [149] C. Domingo, G. Santoro, *Opt. Pura Apl.*, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes", **2007**, *40*.
- [150] S. Campidelli, C. Sooambar, E. Lozano Diz, C. Ehli, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, "Dendrimer-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Photoinduced Electron Transfer", **2006**, *128*, 12544.
- [151] S. Utsumi, H. Honda, Y. Hattori, H. Kanoh, K. Takahashi, H. Sakai, M. Abe, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C*, "Direct Evidence on C–C Single Bonding in Single-Wall Carbon Nanohorn Aggregates", **2007**, *111*, 5572.
- [152] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. M. D. Brown, *Carbon*, "High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs", **2005**, *43*, 153.
- [153] C. Oelsner, M. A. Herrero, C. Ehli, M. Prato, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, "Charge Transfer Events in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes", **2011**, *133*, 18696.
- [154] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, B. del Rey, T. Torres, G. Mark, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, J. G. MacDonald, R. S. Nohr, *Eur. J. Org. Chem.*, "Highly Efficient Synthesis of Chloro- and Phenoxy-Substituted Subphthalocyanines", **2003**, 2547.
- [155] D. Gonzalez-Rodriguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, "Subphthalocyanines: tuneable molecular scaffolds for intramolecular electron and energy transfer processes", **2004**, *126*, 6301.
- [156] J. Guilleme, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, "Triflate-Subphthalocyanines: Versatile, Reactive Intermediates for Axial Functionalization at the Boron Atom", **2011**, *50*, 3506.
- [157] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, **1997**.
- [158] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, "2.5% efficient organic plastic solar cells", **2001**, *78*, 841.

- [159] N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, "C₆₀-Based Electroactive Organofullerenes", **1998**, 98, 2527.
- [160] M. Tong, N. E. Coates, D. Moses, A. J. Heeger, S. Beaupré, M. Leclerc, *Physical Review B*, "Charge carrier photogeneration and decay dynamics in the poly(2,7-carbazole) copolymer PCDTBT and in bulk heterojunction composites with PC₇₀BM", **2010**, 81, 125210.
- [161] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, "Rothemund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions", **1987**, 52, 827.
- [162] T. B. Patrick, J. M. Disher, W. J. Probst, *J. Org. Chem.*, "Synthesis and metalation of 2-ethynylthiophene", **1972**, 37, 4467.
- [163] M.-J. Blanco, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.*, "A Linear Multiporphyrinic [2]-Rotaxane via Amide Bond Formation", **2000**, 2, 3051.
- [164] F. Langa, P. de la Cruz, J. L. Delgado, M. M. Haley, L. Shirtcliff, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Mol. Struct.*, "The structure of p-nitrophenylhydrazones of aldehydes: the case of the p-nitrophenylhydrazone of 2-diethylamino-5-methoxy-2H-indazole-3-carboxaldehyde", **2004**, 699, 17.
- [165] F. Oswald, M. E. El-Khouly, Y. Araki, O. Ito, F. Langa, *J. Phys. Chem. B*, "Photophysical Properties of the Newly Synthesized Triad Based on [70]Fullerene Studies with Laser Flash Photolysis", **2007**, 111, 4335.
- [166] M. Elisa Milanesio, E. N. Durantini, *Synth. Commun.*, "Synthesis and Spectroscopic Properties of a Covalently Linked Porphyrin–Fullerene C₆₀ Dyad", **2006**, 36, 2135.
- [167] S. Kawabata, I. Yamazaki, Y. Nishimura, A. Osuka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, "Singlet energy transfer in bis(phenylethynyl)phenylene-bridged zinc-free base hybrid diporphyrins", **1997**, 479.
- [168] L. Pekkarinen, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, "Studies on Metastable States of Porphyrins. II. Spectra and Decay Kinetics of Tetraphenylporphine, Zinc Tetraphenylporphine and Bacteriochlorophyll", **1960**, 82, 2407.
- [169] N. M. Dimitrijevic, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, "Triplet excited state behavior of fullerenes: pulse radiolysis and laser flash photolysis of fullerenes (C₆₀ and C₇₀) in benzene", **1992**, 96, 4811.

- [170] D. M. Guldi, A. Hirsch, M. Scheloske, E. Dietel, A. Troisi, F. Zerbetto, M. Prato, *Chem. Eur. J.*, "Modulating Charge-Transfer Interactions in Topologically Different Porphyrin-C₆₀ Dyads", **2003**, *9*, 4968.
- [171] A. M. López, F. Scarel, N. R. Carrero, E. Vázquez, A. Mateo-Alonso, T. D. Ros, M. Prato, *Org. Lett.*, "Synthesis and Characterization of Highly Water-Soluble Dendrofulleropyrrolidine Bisadducts with DNA Binding Activity", **2012**, *14*, 4450.
- [172] a) M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.*, "Separation of 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases", **1996**, *118*, 10085; b) S. Rodríguez-Morgade, M. Hanack, *Chem. Eur. J.*, "Synthesis, Separation and Characterization of the Structural Isomers of Octa-tert-Butylphthalocyanines and Dienophilic Phthalocyanine Derivatives", **1997**, *3*, 1042.
- [173] a) P. A. Troshin, A. S. Peregudov, D. Mühlbacher, R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Org. Chem.*, "An Efficient [2+3] Cycloaddition Approach to the Synthesis of Pyridyl-Appended Fullerene Ligands", **2005**, *2005*, 3064; b) P. A. Troshin, A. S. Peregudov, S. M. Peregudova, R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Org. Chem.*, "Highly Regio- and Stereoselective [2+3] Cycloadditions of Azomethine Ylides to [70]Fullerene", **2007**, *2007*, 5861.
- [174] J.-F. Nierengarten, T. Gu, Hadziioannou G., D. Tsamouras, V. Krasnikov, *Helv. Chim. Acta*, "A New Iterative Approach for the Synthesis of Oligo(phenyleneethynediyl) Derivatives and Its Application for the Preparation of Fullerene-Oligo(phenyleneethynediyl) Conjugates as Active Photovoltaic Materials", **2004**, *87*.
- [175] L. E. Echegoyen, M. Ángeles Herranz, L. Echegoyen, *Fullerenes en Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 7, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**.
- [176] A. Trabolsi, M. Urbani, J. L. Delgado, F. Ajamaa, M. Elhabiri, N. Solladie, J.-F. Nierengarten, A.-M. Albrecht-Gary, *New J. Chem.*, "Large photoactive supramolecular ensembles prepared from C₆₀-pyridine substrates and multi-Zn(II)-porphyrin receptors", **2008**, *32*, 159.
- [177] a) Z.-Q. Wu, C.-Z. Li, D.-J. Feng, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Tetrahedron*, "Foldamer-based pyridine-fullerene tweezer receptors for enhanced

- binding of zinc porphyrin", **2006**, 62, 11054; b) C.-Z. Li, J. Zhu, Z.-Q. Wu, J.-L. Hou, C. Li, X.-B. Shao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, X. Gao, Q.-R. Wang, *Tetrahedron*, "'Two-point'-bound supramolecular complexes from semi-rigidified dipyrindine receptors and zinc porphyrins", **2006**, 62, 6973.
- [178] M. E. El-Khouly, C. A. Wijesinghe, V. N. Nesterov, M. E. Zandler, S. Fukuzumi, F. D'Souza, *Chem. Eur. J.*, "Ultrafast Photoinduced Energy and Electron Transfer in Multi-Modular Donor–Acceptor Conjugates", **2012**, 18, 13844.